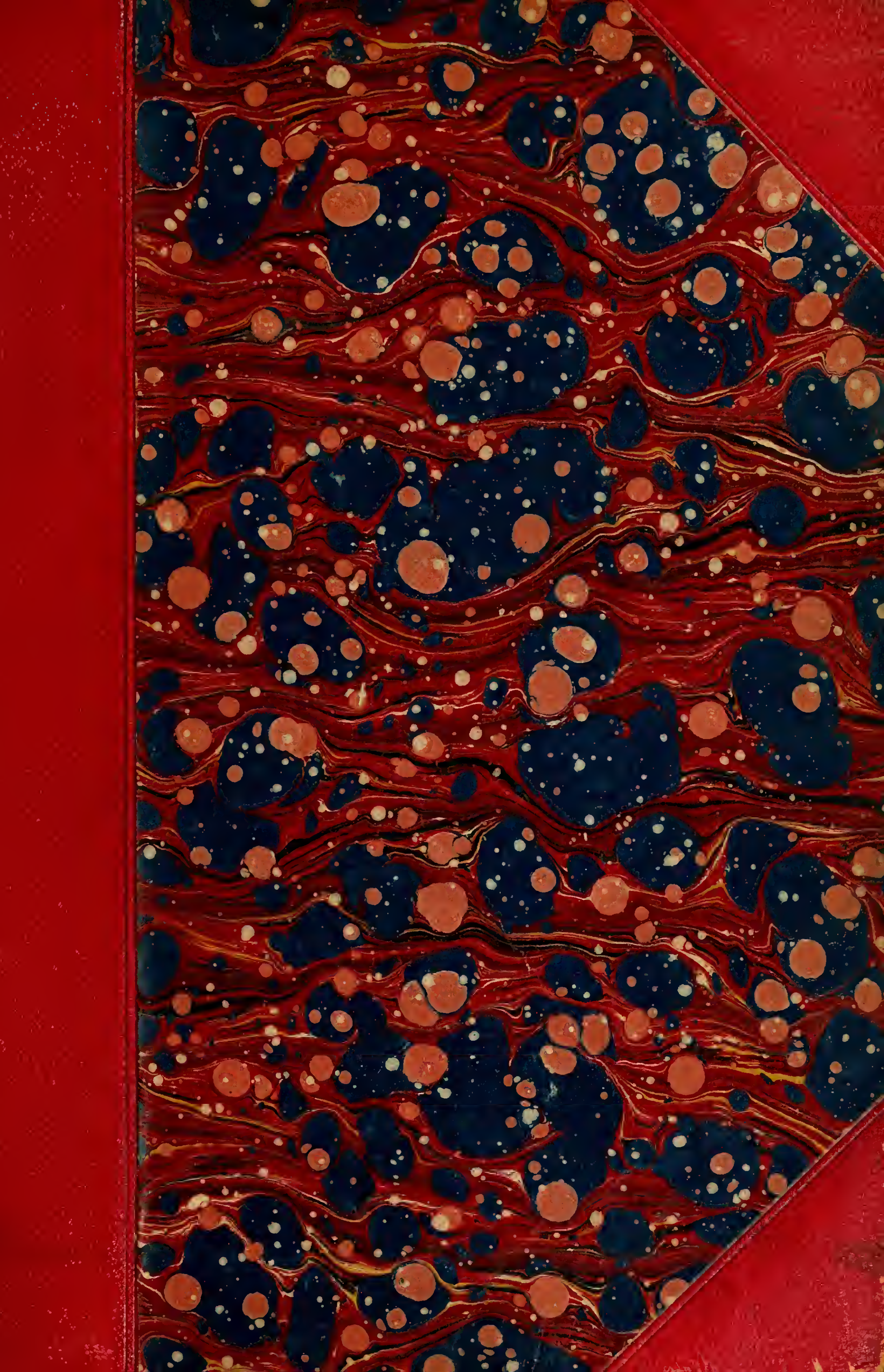










HANDBUCH

der angewandten

gerichtlich-chemischen Analyse

der

CHEMISCHEN GIFTE.

HANDBUCH

der angewandten

gerichtlich-chemischen Analyse

der

CHEMISCHEN GIFTE,

ihre Erkennung in reinem Zustande und in Gemengen betreffend.

Als Anleitung bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen

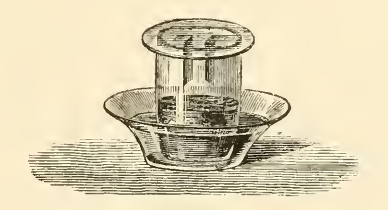
für

Aerzte, Apotheker, gerichtliche Chemiker und Criminalrichter.

Von

ADOLF DUFLOS,

Dr. der Philosophie und der Medicin. Königlichem Geheimem Regierungsrath
und Professor.



Mit erläuternden Abbildungen.

Zweiter Ergänzungsband zum Chemischen Apothekerbuch.

Breslau und Leipzig,

Ferdinand Hirt und Sohn.

1873.

Vorrede.

Vorliegende Arbeit schliesst sich dem chemischen Apothekerbuch des unterzeichneten Verfassers als zweiter Ergänzungsband an. Gleichwie der erste Ergänzungsband unter dem Titel: »Handbuch der angewandten pharmaceutisch- und technisch-chemischen Analyse der chemischen Arzneimittel« eine erweiterte Bearbeitung der jetzt vergriffenen »Prüfung chemischer Arzneimittel« war und zu dem neu erschienenen Werkchen »Die in der Deutschen Reichspharmacopoe aufgenommenen **Chemischen Praeparate**« in demselben Verhältniss steht, so behandelt dieser zweite in ähnlicher umfassenderer Weise die chemischen Gifte in forensisch-analytischer Beziehung.

Möge auch diese Arbeit einer freundlichen Aufnahme von Seiten der älteren und jüngeren Fachgenossen sich erfreuen und den Zweck erfüllen, welchen der Verfasser bei deren Ausführung vor Augen gehabt.

Im September 1873.

Dr. A. Duflos.



Uebersicht des Inhalts.

Einleitung.

Was unter chemischen Giften zu verstehen.

§ 1. Chemische Gifte nennt man gewisse chemische Zubereitungen, welche, in assimilirbarer Form dem lebenden Körper zugeführt, eine die Gesundheit, d. h. den normalen Zustand des lebenden Organismus, mehr oder minder gefährdende Störung gewisser organischer Functionen hervorrufen, sei es nun dadurch, dass sie auf den Organismus zerstörend einwirken (z. B. die concentrirten Mineralsäuren, die Alkalien), oder selbst in die Organisation der Gewerbe eingehen (z. B. Bleioxyd), wodurch diese in dem einen wie in dem andern Falle zur Ausübung ihrer Functionen mehr oder weniger unfähig werden; oder endlich dadurch, dass sie die Assimilation der Blutbestandtheile oder des atmosphärischen Sauerstoffes hemmen oder auch in abnormer Weise steigern, in Folge chemischer oder sogenannter katalytischer Einwirkung auf diese letzteren (z. B. Arsenik und Blausäure).

Von diesen beiden letzteren Körpern können derartige merkwürdige Einflüsse ausserhalb des Organismus wahrgenommen werden. Uebergiesst man z. B. chemisch reines Zink mit kalter verdünnter reiner Schwefelsäure, so ist die Einwirkung anfangs sehr gering, wird aber sofort sehr stürmisch beim Hinzugeben einer sehr geringen Menge von aufgelöster arseniger Säure.

Werden verdünnte Lösungen von Kleesäure und Jodsäure zusammengegeben, so ist in kurzer Zeit eine wechselseitige Reaction und Zerlegung wahrnehmbar; die Mischung färbt sich durch abgeschiedenes Jod bräunlich und Blasen von Kohlensäuregas steigen auf, bis endlich bei angewandten richtigen Verhältnissen die wechselseitige Zerlegung eine vollständige ist (nämlich $JO^5 + 5C^2O^3 = J + 10CO^2$). Hat man jedoch sogleich von vorn herein ein Minimum Blausäure der Mischung zugefügt, so ist in verschlossenen Gefässen auch nach Wochen und Monaten eine Zerlegung in der vorerwähnten Weise nicht wahrzunehmen. Bleibt aber das Gefäss unverschlossen, so verdunstet allmälig die Blausäure und die Reaction tritt ein (Millon). — Worauf diese eigenthümliche Wirksamkeit beruhe, ist zur Zeit noch unbekannt. Wir nennen dieselbe eine katalytische, nicht in dem Sinne, dadurch eine Erklärung davon zu geben, sondern vielmehr als Eingeständniss unserer Unkenntniss.

Aehnlich nun verhält es sich mit der so ausserordentlich giftigen Wirkung, welche die Blausäure auf den thierischen Körper ausübt, denn auch deren Grundursache ist uns gänzlich unbekannt. Möglicherweise könnte sie ebenfalls darin liegen, dass durch dieselbe im lebenden Organismus die Sistirung gewisser chemischer Vorgänge, von deren Fortdauer auch die Fortdauer des Lebens abhängig, so z. B. die Assimilation des eingeathmeten Sauerstoffs, veranlasst würde. — In sehr naher Beziehung aber zu dieser supponirten Wirksamkeit der Blausäure, dieselbe einigermassen bestätigend, steht die Beobachtung von Schönbein, dass die Blutkörperchen, welche in hohem Grade das Vermögen besitzen, den eingeathmeten atmosphärischen Sauerstoff zur chemischen Wirksamkeit im Organismus anzuregen oder mit anderen Worten zu ozonisiren (gleich wie sie in ausgezeichnetem Maasse die Eigenthümlichkeit darbieten, nach Art des Platins das Wasserstoffhyperoxyd zu zerlegen), diese Wirksamkeit schon durch eine sehr geringfügige Beimengung von Blausäure einbüssen, ohne deshalb irgendwie chemisch verändert zu werden. Hieran reiht nun Schönbein folgende weitere Aeusserung: »Es ist von mir an diese Thatsache bereits früher die Vermuthung geknüpft worden, dass die Giftigkeit der genannten Säure auf der Aufhebung oder vielmehr Lähmung des Vermögens der Blutkörperchen beruhe, den eingeathmeten

unthätigen Sauerstoff der Luft chemisch zu erregen, was selbstverständlich die Oxydationsvorgänge im Organismus unterbrechen, d. h. den Erstickungstod zur Folge haben müsste.« (Vgl. Erdmann's Journ. Bd. CV. S. 203 u. ff.)

Eintheilung der Gifte.

§ 2. Gewöhnlich werden die chemischen Gifte je nach der Art der Wirkung, welche sie auf den lebenden Körper ausüben, eingetheilt und demnach scharfe, ätzende, narkotische Gifte u. s. w. unterschieden. Die Wirkung eines Giftes ist aber häufig eine mehrfach complicirte und kann auch je nach der Form und der Art, in welcher das Gift dem Organismus zugeführt wird, eine sehr verschiedene sein, und nicht immer lassen sich ausserdem die primären Wirkungen von den secundären, d. h. von den resultirenden genügend unterscheiden. Für den Zweck der vorliegenden Arbeit ist daher eine solche Eintheilung nicht gut durchführbar, und zur Zeit eine auf chemische Principien basirte vorzuziehen. Demgemäss sind im Nachstehenden die in Betracht kommenden Gifte in folgende Rubriken vertheilt:

I. Gifte aus der Abtheilung der Chloroide. (Chlor und Chloralkalien oder Bleichsalze, Brom und Bromalkalimetalle, Jod und Jodalkalimetalle.)

II. Gifte aus der Abtheilung der Säuren oder saure Gifte.
Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure).
Pflanzensäuren (Sauerkleesäure, Weinsäure, Citronsäure, Essigsäure).
Anhangsweise: Kohlensäuregas, Kohlenoxydgas, Kohlenstickstoffsäure oder Pikrinsäure, Phenyl- oder Carbolsäure.

III. Alkalische Gifte.
Aetzende Alkalien (Aetzkali, Aetznatron, Aetzammoniak, Aetzkalk, Aetzbaryt, Aetzstrontian).
Kohlensaure Alkalien (kohlensaures Kali, kohlensaures Natron, kohlensaures Ammoniak).
Geschwefelte Alkalien oder Schwefelleber.
Chloralkalien oder Bleichsalze.

IV. Gifte aus der Abtheilung der Salze oder salzige Gifte (Alaun, Salpeter, Salmiak, Chlorbaryum, kohlensaurer Baryt, chromsaures Kali).

V. Gifte aus der Abtheilung der Metalloide (Phosphor).

VI. Gifte aus der Abtheilung der Schwermetalle oder Metallgifte (arsenikalische Gifte, Antimonialgifte, Bleigifte, Wismuthgifte, Zinkgifte, Kupfergifte, Quecksilbergifte, Silbergifte, Goldgifte, Zinngifte).

VII. Cyangifte (Cyanwasserstoff oder Blausäure, blausäurehaltige Oele und Wässer, Cyankalium, Cyanzink, Cyanquecksilber).
Anhangsweise: künstliches Bittermandelöl oder Nitrophenyl.

VIII. Gifte aus der Abtheilung der Alkaloide (Coniin, Nicotin, Anilin, Morphin, Strychnin, Brucin, Veratrin, Atropin, Solanin, Hyoscyamin, Aconitin, Physostigmin).
Anhangsweise: Cantharidin, Pikrotoxin, Digitalin, Mutterkorn.

IX. Gifte aus der Abtheilung der geistigen und ätherischen Verbindungen (Weingeist, Aether, Amylen, Chloroform, Chloralhydrat, Aran'scher Aether, Holländische Flüssigkeit oder Aethylenchlorid).

I. Gifte aus der Abtheilung der Chloroide.

Chloroidische Gifte.

§ 3. Man bezeichnet mit dem Namen **Chloroide** eine Trias von Elementarstoffen, deren wichtigster Repräsentant das Chlor ist, daher der Name. Sie werden auch **Halogene** (Haloide) genannt, d. h. Salzerzeuger, weil sie mit den Alkalimetallen im weiteren Sinne nicht zu Basen, sondern zu neutralen salzähnlichen Verbindungen (Haloidsalze) sich vereinigen, wohin z. B. das allbekannte Kochsalz (Chlornatrium) gehört. Diese Chloroide sind: **Chlor**, **Brom** und **Jod**.

Diese Stoffe, im isolirten Zustande im Allgemeinen am äusseren Ansehen mit ihren schwer zu verkennenden Wirkungen auf die Geruchsorgane leicht erkennbar, gehören zu den sogenannten ätzenden Giften und wirken theils örtlich, theils in Folge ihrer grossen Expansibilität wesentlich auf die Athmungswerkzeuge verletzend ein, besonders die beiden ersteren. Chlor und Brom sind ausserdem in hohem Grade säurebildend und wirken auch hierdurch entmischend auf die damit in Berührung kommenden organisirenden Theile, und zwar zunächst auf die Schleimhäute.

Gegenmittel.

Als Gegenmittel bei durch chloroidische Gifte verursachten Vergiftungszufällen sind verdünntes Schwefelwasserstoffwasser, sowohl zum Riechen als zum Trinken, ferner das Einathmen von Ammoniak- und Anilindampf durch Mund und Nase empfohlen worden. Am zweckmässigsten ist aber sicherlich eine Mischung aus hydratischem Schwefeleisen und gebrannter Magnesia mit Wasser (mit welchen in Berührung die Magnesia allmälig ebenfalls in Hydrat übergeht), indem dadurch nicht allein der noch vorhandene Theil dieser Stoffe, sondern auch die gebildete Säure sogleich beseitigt wird. Die Producte der Reaction sind chlor-, brom- oder jodwasserstoffsaure Magnesia, Eisenoxydulhydrat und abgeschiedener Schwefel. In Fällen, wo das genannte Mittel nicht schnell genug zur Hand ist, kann in Wasser zerrührtes Eiweiss oder auch Milch angewendet werden. Gegen die vom Einathmen der Dämpfe herrührenden üblen Zufälle ist das Einathmen der von einem heissen aromatischen Aufgusse (Chamillen, Flieder, Baldrian) aufsteigenden Dünste vor Allem zu empfehlen.

Bereitung eines sehr allgemeinen Gegengiftes.

Da sich noch oft Gelegenheit darbieten wird, des im Vorhergehenden genannten Gegengiftes, der Mischung aus hydratischem Schwefeleisen mit hydratischer Magnesia, Erwähnung zu thun, auch dessen Vorräthighalten in Apotheken nicht genug empfohlen werden kann, so möge hier die Angabe seiner Bereitungsweise einen Platz finden.

In 6 Gewth. offic. Salmiakgeistes (spec. Gew. = 0,960) wird Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen gelassen (wodurch zunächst Ammoniumsulf-

hydrat, AmS, HS, entsteht), dann werden noch 4 Gewth. desselben Salmiakgeistes zugesetzt; die Mischung wird in einer geräumigen Flasche mit der 6fachen Menge destillirten Wassers verdünnt und in diese Flüssigkeit eine frischbereitete Auflösung von 8 Th. krystallisirtem schwefelsaurem Eisenoxydul in der doppelten Menge Wasser langsam und unter Umschütteln eingetragen. Man füllt hierauf das Gefäss, wenn es von den genannten Materialien nicht ganz angefüllt sein sollte, mit bereit stehendem frisch aufgekochtem und wieder erkaltetem destillirtem Wasser vollends voll, verschliesst gut, lässt absetzen und zieht dann die überstehende Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab. Man übergiesst den Niederschlag abermals mit ausgekochtem Wasser, schüttelt, lässt wieder absetzen, zieht mit dem Heber das Klare ab und wiederholt diese Operationen noch einige Male. Andrerseits zerrührt man 2 Gewth. gebrannte Magnesia mit Wasser zu einer dünnen Milch, fügt letztere dem breiigen hydratischen Schwefeleisen zu, schüttelt um, giebt, wenn nöthig, noch so viel Wasser auf, als erforderlich, um das Gefäss zu füllen, verschliesst letzteres gut und bewahrt den Inhalt zum Gebrauche auf, oder man füllt es, unmittelbar nach der Bereitung, in Gläser von 90 bis 100 CC. Capacität über und verschliesst diese luftdicht mit paraffingetränkten Korkstöpseln. Das Mittel hält sich unter solchen Verhältnissen eine unbegränzte Zeit unverändert und wird bei der Verwendung zuvor gut umgeschüttelt. — Es ist dieses Mittel ausser gegen die chloroidischen Gifte auch gegen alle Metallgifte, Cyanquecksilber nicht ausgenommen, wirksam.

---

1. Chlor.

Chlor.

§ 4. Chlor kommt im unverbundenen Zustande natürlich nicht vor, tritt aber in allen Fällen auf, wenn Chlorwasserstoffsäure oder Kochsalz und Schwefelsäure mit Hyperoxyden von Schwermetallen (z. B. Braunstein, Mennige) oder gewissen Metallsäuren (z. B. Chromsäure, Mangansäure) und deren Salzen, ebenso auch mit Salpetersäure, Chlor-, Brom- und Jodsäure und deren Salzen in Wechselwirkung gebracht wird, besonders in der Wärme, endlich auch beim Zusammenbringen eines Bleichsalzes (Chlorkalk) oder einer Bleichlauge (Javelle'sche Lauge) mit irgend einer Säure oder einem sauren Salze (z. B. Alaun), und zwar hier schon in der Kälte. Es ist unter den gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen luftförmig (Chlorgas), von schwach grünlich-gelber Farbe und ganz eigenthümlichem höchst verletzendem Geruche, bleicht mit vegetabilischen Farbstoffen (Lackmus, Indigo) gefärbte Gewebe (Bromdampf wirkt ähnlich), lässt einfaches Stärkepapier (in dünnen Kleister getauchtes und dann wieder getrocknetes ungeleimtes Papier) unverändert (Unterschied von Brom- und Joddampf), färbt jodkaliumhaltiges Stärkepapier (in eine verdünnte Jodkaliumlösung getauchtes Stärkepapier) blau. Letztere Wirkung üben auch Brom- und Joddämpfe und die Dämpfe von salpetriger Säure aus. Ein längeres Verharren des gebläueten Papiers innerhalb des Chlor- und Bromgases macht die anfänglich entstandene Bläuung wieder verschwinden; dies geschieht aber nicht oder doch erst nach viel längerer Zeit, wenn die Dämpfe, welche die Bläuung hervorgerufen, salpetrigsaure Dämpfe waren.

Chlorwasser.

Wasser nimmt bei $6^1/_2$ °C. ungefähr $^1/_3$ % dem Gewichte nach oder sein doppeltes Volum Chlorgas auf (zwischen + 8 und + 10 °C. gegen 3 Volume); die Lösung (Chlorwasser) hat Farbe und Geruch des Gases und wirkt ebenfalls bleichend auf vegetabilische Farben, dagegen wird Guajakpapier (ungeleimtes Papier, welches durch eine verdünnte weingeistige Lösung von Guajakharz gezogen und wieder getrocknet worden ist) dadurch gebläuet,

ebenso auch jodkaliumhaltiges Stärkepapier, wenn es darüber gehalten, oder mit wenig Jodkaliumlösung versetzter Stärkekleister, wenn von dem Wasser hinzugetröpfelt wird. Ein blankes Silberblech oder eine blanke Silbermünze wird beim Eintauchen geschwärzt, in Folge eines entstehenden dünnen Ueberzuges von Silberchlorür, welcher durch Salmiakgeist sich leicht entfernen lässt (Unterschied von durch Schwefelwasserstoff geschwärzter Silberfläche). Dem Zutritt des Lichtes ausgesetzt, erleidet Chlorwasser allmälig eine Veränderung; der Gehalt an freiem Chlor vermindert sich, und damit Farbe, Geruch und bleichende Wirksamkeit, und verschwindet endlich ganz. Die Flüssigkeit enthält nun an dessen Stelle eine geringe Menge Chlorwasserstoffsäure und freien Sauerstoff und röthet dauernd Lackmuspapier. Höllensteinlösung wird nach wie vor dauernd gefällt. Ein sehr geringer Ueberrest an freiem Chlor kann am sichersten durch Guajakpapier oder auch durch jodkaliumhaltiges Stärkepapier erkannt werden.

Chlor in organischen Gemengen.

Chlor in organischen Gemengen.

§ 5. Bei der schnellen und kräftig zerstörenden Einwirkung, welche freies Chlor auf die Mehrzahl der organischen Stoffe ausübt, und wobei es selbst als solches verschwindet und wesentlich in Chlorwasserstoffsäure übergeführt wird, können Gemenge von organischen Substanzen, z. B. Arzneimischungen, Speisen, zu denen Chlorwasser zugemischt worden, bei der Untersuchung nicht wohl mehr die oben beschriebenen, den genannten Reagentien (blankes Silberblech, Guakjapapier und kalinmhaltiger Stärkekleister) gegenüber das freie Chlor charakterisirenden Reactionen darbieten, es sei denn, dass die Menge des Chlores überwiegend gewesen und erst eine sehr kurze Zeit nach dem Hinzuthun verflossen sei. Bei negativem Erfolge der Prüfung wird aber ein solches Gemenge mehrentheils sauer reagiren und man wird daher in diesem Falle die Anwesenheit von freier Salzsäure darin nachweisen können. Wenn das verdächtige Gemeng ungelöste organische Theile enthält und eine grössere Menge von Chlor darauf eingewirkt hat, so könnte es wohl sein, dass erstere Chlor im fixirten oder latenten Zustande, d. h. als Substituens von in Form von Chlorwasserstoff ausgetretenem Wasserstoff, enthalten. Um dies zu ermitteln, müssen die ungelösten Theile gesammelt, mit reinem destillirtem Wasser so lang ausgesüsst, bis das abfliessende Wasser nicht mehr auf Höllensteinlösung reagirt, endlich mit einer Auflösung von chlorfreiem kohlensaurem Natron durchtränkt, darauf getrocknet und eingeäschert werden. Die Asche wird dann mit Wasser ausgezogen, der filtrirte Auszug mit reiner Salpetersäure übersättigt und endlich mit Höllensteinlösung geprüft. Dasselbe Verfahren ist auch einzuhalten, wenn ermittelt werden soll, ob Papier oder leinene Gewebe behufs des Bleichens mit Chlor in unzweckmässiger Weise behandelt worden sind.

Chloralkalien oder Bleichsalze.

Chloralkalien.

§ 6. Chlor wird von Kalkhydrat (gelöschter Kalk), ebenso von verdünnten Lösungen von kohlensaurem Kali und Natron absorbirt und gebunden. Die Producte sind unter dem Namen Bleichsalze und Bleichlaugen bekannt, und von diesen finden besonders der Bleichkalk oder Chlorkalk (*Calcaria chlorata*) und die Javelle'sche Lauge (*Eau de Javelle*

oder Chlorkaliflüssigkeit, *Liqueur de Labarraque* oder Chlornatronflüssigkeit) in manchen Industriezweigen als Bleichmittel grossartige Anwendung, ebenso auch, obwohl in geringerem Maassstabe, in Hospitälern und selbst in den Haushaltungen zu gleichem Zwecke und als Desinfectionsmittel. Die Bleichsalze wirken auf alles Organische ätzend (oxydirend), und alle Säuren und sauren Salze veranlassen damit in Berührung das Auftreten von freiem Chlor.

Chlorkalk. Der Chlorkalk ist ein weisses krümeliges Pulver von ganz eigenthümlichem, schwach chlorähnlichem Geruche, welcher letztere aber beim Uebergiessen mit einer verdünnten Säure, z. B. Essig, sehr charakteristisch hervortritt. Von Wasser wird der Chlorkalk nur zum Theile mit Hinterlassung von Kalkhydrat gelöst; die abgeklärte Flüssigkeit bräunt Curcumapapier, bläuet rothes Lackmuspapier und bleicht es dann; auch Guajakpapier wird dadurch gebläuet und zwar noch bei sehr grosser Verdünnung. Dasselbe findet auch statt, wenn etwas von der Lösung zu jodkaliumhaltigem Stärkekleister, welcher vorher durch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert worden, zugetröpfelt wird. In Bleizuckerlösung entsteht beim Zusatze von aufgelöstem Chlorkalk zunächst ein weisser Niederschlag, welcher bald gelb, dann braun wird. Aehnlich verhält sich die als Javelle'sche Lauge bezeichnete Handelswaare, welche eine Auflösung von sogenanntem Chlorkali oder Chlornatron, zuweilen aber auch nur eine Auflösung von Chlorkalk ist, und in diesem letzteren Falle durch aufgelöstes kohlensaures Natron reichlich weiss gefällt wird, während die ersteren umgekehrt Auflösungen von Kalksalzen (Gyps, Chlorcalcium) fällen, in Folge mehrentheils vorhandenen Gehalts an kohlensaurem Alkali.

Die Ausdrücke Chlorkalk, Chlorkali, Chlornatron sollen übrigens keine wissenschaftliche Bedeutung haben und werden nur der Kürze wegen gebraucht. Das Wirksame in diesen Präparaten ist unterchlorige Säure, daher die von einigen Pharmakopöen gebrauchten Bezeichnungen *Calcaria hypochlorosa* und *Hypochloris calcicus* (unterchlorigsaurer Kalk), *Natrum hypochlorosum* und *Hypochloris natricus s. sodicus* (unterchlorigsaures Natron) u. s. w. Diese Namen sind aber ebenfalls nicht correct, denn die so bezeichneten Präparate sind in der That keine reinen unterchlorigsauren Salze, sondern enthalten ausser diesen, abgesehen von selten fehlendem überschüssigem Alkali, auch Chloralkalimetalle, und zwar beide als wesentliche Gemengtheile. So ist die Zusammensetzung eines ideal reinen Chlorkalks ausdrückbar durch die Formel: $CaO\,ClO + CaCl + x\,Aq.$, und wirkt überschüssige Säure auf denselben ein, so wird nicht unterchlorige Säure, sondern Chlor frei, gemäss nachstehender Gleichung, worin Ac irgend welche wässerige Säure bezeichnet $(CaOClO + CaCl) + 2\,Ac = 2\,(CaO\,Ac) + 2\,Cl$.

Erkennung von Chlor in Papier und Geweben. Nicht saure Substanzen, den von dem einen oder dem andern der genannten Präparate zugemischt worden, erlangen hierdurch mehrentheils eine alkalische Reaction, infolge des, wie erwähnt, selten fehlenden Ueberschusses an Alkali in dem betreffenden Präparate, und wird zu einem Theile des Gemisches von einer verdünnten Säure (verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure) allmälig bis zur wahrnehmbaren sauren Reaction zugegeben, so tritt der Geruch nach Chlor deutlich hervor, und auch die oben genannten Reagentien (blankes Silber, Guajakpapier, jodkaliumhaltiger Stärkekleister) erleiden damit in Berührung die beschriebenen Einwirkungen. — Papier, welches bei der Fabrication behufs des Bleichens mit Chlorkalk oder Chlornatron behandelt worden ist, kann bei unzweckmässigem Verfahren davon mechanisch zurückhalten. Um es nach dieser Richtung hin zu prüfen, betupft man dasselbe mit einer verdünnten einfachen oder mit dünnem

Stärkekleister versetzten Lösung von Jodkalium. Bei Gegenwart von rückständigem Bleichsalze in dem Papier entstehen im ersten Falle braune, im zweiten blaue Flecken an den betupften Stellen. Aehnliches würde auch bei Leinwand unter gleichen Verhältnissen eintreten. Um auf fixirtes Chlor zu prüfen, muss man wie § 5 angegeben verfahren, nachdem man den betreffenden Gegenstand so lange wiederholt mit destillirtem Wasser ausgesüsst hat, bis das abfliessende Wasser Höllensteinlösung nicht mehr trübt.

---

2. Brom.

Brom.

§ 7. Reines **Brom** stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr bewegliche Flüssigkeit dar von hohem specif. Gewicht (fast 3) dunkelbraunrother, fast schwarzer Farbe bei auffallendem, von hyacinthrother Farbe bei durchfallendem Lichte. Es ist äusserst leicht verdampfbar und erfüllt den leeren Theil des Gefässes, worin es enthalten, mit einem gelbrothen Dampfe, ähnlich dem der rauchenden rothen Salpetersäure. Der Geruch ist äusserst verletzend, dem des Chlor ähnlich, aber, in Folge der grösseren Concentration, stärker. Auf die Haut gebracht, veranlasst es eine gelbe, dann braune Färbung, gleichzeitig heftiges Jucken und Entzündung. Die Flecken verschwinden beim Betupfen mit einer schwach alkalischen Flüssigkeit bald (Unterschied von den durch Salpetersäure hervorgebrachten gelben Flecken, welche beim Betupfen mit einer alkalischen Flüssigkeit noch dunkler werden). Mit Stärkekleister getränktes Papier in Bromdampf gehalten, wird gelb; blaues Lackmuspapier wird gebleicht, jodkaliumhaltiges Stärkepapier wird gebläuet; bei längerer Einwirkung verschwindet die blaue Farbe wieder. — Reines Brom erstarrt bei niederer Temperatur krystallinisch, siedet bei nahehin $+60^0$C.

Bromwasser.

In Wasser ist Brom reichlicher löslich (dem Gewichte nach etwa $^1/_{40}$ bis $^1/_{33}$) als Chlor. Die Lösung, **Bromwasser**, ist röthlichgelb, riecht wie Brom, nur schwächer, behält auch beim Verdünnen mit Wasser die Farbe bei (Unterschied von rother Salpetersäure, welche hierbei grün, blau und bei vielem Wasser farblos wird), wird aber beim Zusatze von Salmiakgeist sogleich entfärbt (Unterschied von dem dem Brom so ähnlichen Chromacichlorid oder Chlorochromsäure $= CrO^2Cl$). Bromwasser schmeckt sehr herb, nicht sauer, färbt Lackmuspapier anfangs roth und bleicht es dann, doch kommt die blaue Farbe beim Eintauchen in verdünnten Salmiakgeist wieder zum Vorschein, wenn die Einwirkung des Bromwassers nicht allzulang angedauert hat. Stärkepapier wird durch Bromwasser gelb gefärbt, jodkaliumhaltiges Stärkepapier wird gebläuet, ebenso auch Stärkekleister, wozu ein Tropfen Jodkaliumlösung zugesetzt worden. Blankes Silber wird beim Eintauchen in Bromwasser nicht geschwärzt, Höllensteinlösung dagegen gelblichweiss gefällt. Dieser letztere Niederschlag (Bromsilber) wird durch Salpetersäure nicht gelöst, wohl aber durch Salmiakgeist, wovon es jedoch zu diesem Zwecke viel mehr bedarf als Chlorsilber. — Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff mit Bromwasser geschüttelt, entziehen dem Wasser das Brom und färben sich gelb bis gelbroth. Die ätherische Lösung schwimmt oben auf, die beiden anderen sammeln sich am Boden. Durch Hinzugeben von etwas Aetzkalilösung und Schütteln werden die gefärbten Flüssigkeiten

fast farblos, indem denselben durch das Alkali das Brom entzogen und als Bromkalium, unterbromig- und bromsaures Kali in die wässerige Lösung übergeführt wird.

Ermittelung von Brom in organischen Gemengen.

Brom in organischen Gemengen.

§ 8. Brom wirkt auf organische Stoffe in ähnlicher Weise wie Chlor, nur minder schnell, daher es auch in organischen Gemengen (Arzneimischungen, Speisen, Ausgebrochenem) nach nicht allzulanger Zeit (noch durch den Geruch, an der Farbe und der Wirkung auf jodkaliumhaltigen Stärkekleister erkennbar sein kann, auch in solchem Falle aus dem Gemenge durch Aether sich ausziehen lässt. Die ätherische Flüssigkeit wird dann gelb gefärbt erscheinen, doch tritt allmälig zwischen Brom und Aether eine chemische Wechselwirkung ein und die Farbe verschwindet. Der gelbgefärbte ätherische Auszug wird zunächst, behufs näherer Prüfung, mit etwas verdünnter Aetzkalilösung eine Zeit lang geschüttelt, das vom aufschwimmenden Aether mittelst eines Scheidetrichters getrennte alkalische Gemisch dann abgedunstet, der trockene Rückstand in einem flachen eisernen Schälchen allmälig bis zum Glühen erhitzt, um alles organische zu zerstören, und der nunmehrige Rückstand mittelst Wasser heiss ausgezogen. Man filtrirt ab, süsst das Filter gut aus und lässt das gesammte Filtrat in einer Porcellanschaale oder einem Becherglase bis auf einen geringen Theil verdunsten. Die also concentrirte Lösung wird tropfenweise mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwachsauren Reaction (mittelst Lackmuspapier wahrnehmbar) versetzt und darauf mit einzelnen kleinen Antheilen derselben die in § 9 unter *b*, *c* und *d* beschriebenen Prüfungen vorgenommen. Sind nun diese affirmativ ausgefallen, so kann der Rest von der wässerigen Flüssigkeit, wenn solche noch vorhanden, nach vorgängiger Abstumpfung aller freien Säure durch verdünnte Kalilauge, ein-

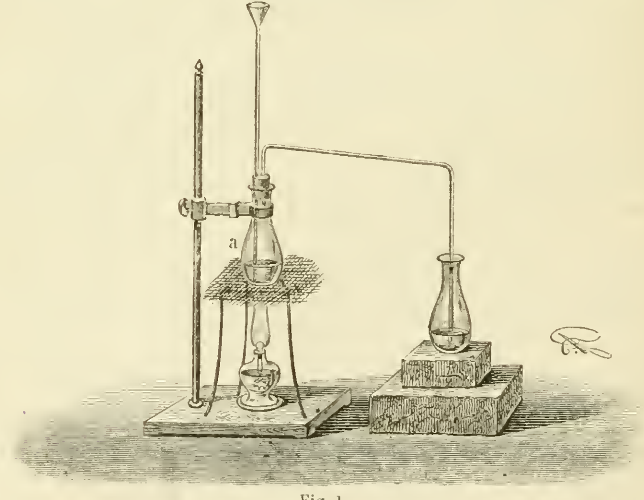


Fig. 1.

getrocknet, darauf mit etwas Manganhyperoxyd gemengt, in eine kleine tubulirte langhalsige Retorte oder in einen kleinen Destillirkolben (Fig. 1) ein-

getragen und mit einer erkalteten Mischung aus gleichen Theilen reiner conc. Schwefelsäure und Wasser übergossen und erwärmt werden. Als Vorlage dient im ersten Falle ein Reagircylinder, worin ein wenig Wasser enthalten, oberhalb welchem der Retortenhals ausmündet, im zweiten ein kleiner Setzkolben mit etwas Wasser, worin das Dampfabführungsrohr eintaucht. Das Brom geht in Gestalt gelbrother Dämpfe über, welche von dem vorgeschlagenen Wasser zu einer gelben Flüssigkeit absorbirt werden.

Ist es auf die beschriebene Weise nicht gelungen, Brom aufzufinden, hat man aber nichtsdestoweniger Veranlassung, das Vorhandensein desselben zu argwöhnen, so bleibt nur übrig, die vergeblich untersuchte Substanz oder einen andern Antheil von dem Prüfungsobjecte, wenn solcher noch vorhanden, zunächst mit reiner Kali- oder Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction zu versetzen, darauf einzutrocknen und in einer eisernen Schaale einzuäschern. Der Rückstand wird mit Wasser ausgekocht, filtrirt, durch Verdunsten eingeengt, darauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit dieser Flüssigkeit wie im Vorhergehenden verfahren. Hat man auf diese Weise Brom aufgefunden, so bleibt es allerdings unentschieden, ob das Brom ursprünglich als solches oder in Form eines Bromalkalimetalles (z. B. Bromkalium) in letzterem enthalten gewesen.

Erkennung von Bromalkalimetallen.

§ 9. Die Bromalkalimetalle und namentlich das Bromkalium sind, wenn sie rein oder in wässeriger Lösung vorliegen, leicht als solche zu erkennen an dem Verhalten gegen

a) Schwefelsäure und Manganhyperoxyd: wird nämlich etwas von einem trockenen Bromalkalimetalle mit Manganhyperoxyd gemengt und das Gemenge in einem Reagircylinder oder einer kleinen tubulirten Retorte oder einem kleinen Destillirkolben (s. Fig. 1) mit einer Mischung aus gleichviel conc. Schwefelsäure und Wasser übergossen und gelind erwärmt, so wird Brom in gelbrothen Dämpfen entwickelt, welche bei Anwendung einer kleinen Retorte oder eines kleinen Destillirkolbens in einer Vorlage, worin etwas Wasser enthalten, verdichtet werden können. Die Flüssigkeit kann dann weiter mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff geprüft werden.

b) Chlorwasser und Chloroform: das erstere Reagens färbt die Lösung gelb oder gelbroth; Chloroform (oder Schwefelkohlenstoff), mit der gelben Flüssigkeit geschüttelt, entzieht letzterer das frei gemachte Brom und sammelt sich mehr oder weniger tief orange gefärbt am Boden (bei gleichzeitiger Anwesenheit von Jodalkalimetall tritt bei allmäligem Zusatze des Chlorwassers zunächst die Jodreaction ein, d. h. das Chloroform färbt sich carminroth (der Schwefelkohlenstoff violettroth); wird dann Chlorwasser weiter hinzugetröpfelt und geschüttelt, so verschwindet die Jodreaction allmälig, und die gelbe Bromreaction tritt ein.

c) Goldchloridlösung: man giebt etwas von der verdünnten Lösung in einen schmalen Reagircylinder und darauf einen Tropfen Goldchloridlösung (1 : 3) — es entsteht eine gelbe bis dunkelorangerothe Färbung, welche besonders deutlich wahrnehmbar ist, wenn die Mischung in dem schmalen Reagircylinder von oben herab betrachtet wird (vergleichshalber ist es gut, gleichzeitig dieselbe Prüfung ganz in derselben Weise mit verdünnter Chlornatriumlösung vorzunehmen). — Wenn ein Jodkalimetall gleichzeitig vorhanden, so ist es nothwendig, um die Bromreaction wahrzunehmen, das Jod vorher zu entfernen. Zu diesem Zwecke wird

die Flüssigkeit zunächst mit einigen Tropfen Kupfervitriollösung, darauf vorsichtig mit wässeriger schwefeliger Säure bis zur Entfärbung versetzt, erwärmt und vom abgeschiedenen Kupferjodür abfiltrirt. Das Filtrat wird etwas eingeengt, um alle überschüssige schwefelige Säure auszutreiben, in einen schmalen Reagircylinder gegossen und nun ein wenig von der erwähnten Goldchloridlösung eingetröpfelt, bei Gegenwart von Bromalkalimetall tritt nun die oben beschriebene Reaction ein.

d) Höllensteinlösung: diese verursacht in der Lösung eine reichliche gelblichweisse Fällung. Wird etwas von der aufgeschüttelten trüben Mischung in einen Reagircylinder abgegossen und Salpetersäure hinzugegeben, so verschwindet die Trübung nicht (gemeinsame Reaction für Brom-, Chlor- und Jodalkalimetalle). Wird zu dem übrigen Theile von der trüben Mischung Aetzammoniak unter Umschütteln zugegeben, so tritt bei einem gewissen Uebermaasse des letztern Klärung ein, vorausgesetzt die Abwesenheit von Jodalkalimetall — gegenfalls bleibt das Jodsilber ungelöst. Man filtrirt in letzterem Falle ab und versetzt die klare Flüssigkeit mit reiner Salpetersäure in einigem Ueberschusse. Das aufgelöste Bromsilber, wenn es vorhanden war, wird wieder abgeschieden, aber gleichzeitig auch etwa vorhandenes Chlorsilber. Man lässt absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, übergiesst von Neuem mit Wasser, lässt wiederum absetzen und giesst ab. Auf den Bodensatz wird nun gutes Chlorwasser gegeben und das Gemisch geschüttelt — bei Anwesenheit von Bromsilber wird letzteres zersetzt und Brom frei gemacht, welches in die wässerige Flüssigkeit übergeht und diese gelb färbt. Giesst oder filtrirt man nach einiger Zeit die gelbe Flüssigkeit in einen Reagircylinder ab, fügt ein wenig Chloroform oder Schwefelkohlenstoff hinzu und schüttelt, so nehmen diese das Brom auf und sammeln sich bei ruhigem Stehen der Mischung gelbgefärbt am Boden.

Prüfung des Harns auf Brom.

Soll eine organische Flüssigkeit, z. B. Harn, auf einen Gehalt von Bromalkalimetall geprüft werden, so macht man dieselbe zunächst durch einen Zusatz von reiner Kali- oder Natronlauge alkalisch, lässt zur Trockene verdunsten, erhitzt den trockenen Rückstand in einem flachen eisernen Schälchen allmälig bis zum Glühen und unterhält letzteres bis zur vollständigen Verkohlung. Der kohlige Rückstand wird mit Wasser ausgekocht, filtrirt, durch Verdunsten concentrirt, darauf durch verdünnte Schwefelsäure schwach angesäuert, und mit dieser Flüssigkeit werden die unter *b*, *c* und *d* beschriebenen Prüfungen vorgenommen. Sind diese Prüfungen affirmativ ausgefallen, so kann der Rest, wenn vorhanden, zur Vornahme der unter *a* beschriebenen Isolirung von Brom verwandt werden.

Nach Rabuteau soll Brom constant im Harn von Menschen und Hunden sich vorfinden, jedoch immer nur in so geringer Menge, dass, um es zu erkennen, mindestens 300 bis 500 Grmm. davon zur Untersuchung verwandt werden müssen, während nach innerer Darreichung von Bromkalium schon 100 bis 150 C. C. von dem fraglichen Harn zu dessen Nachweisung hinreichen (*Pharm. Centralh.* 1869. S. 100).

---

3. Jod.

Jod und dessen Verhalten zu Reagentien.

§ 10. Jod ist bei gewöhnlicher Temperatur ein starrer Körper von ziemlich hohem spec. Gewicht (fast 5) und erscheint gewöhnlich in Gestalt von grauschwarzen, metallisch glänzenden, graphitähnlichen Blättchen, welche aber sehr leicht an dem Verhalten beim Erwärmen einer kleinen Probe in einem trockenen Reagircylinder als Jod zu erkennen sind — es schmilzt und geht in einen prachtvoll violetten Dampf über, welcher im kälteren Theile des Cylinders sich wieder zu festem Jod condensirt. Der Geruch des Jods ist eigenthümlich, schwach chlorähnlich, der Geschmack sehr herb und scharf. Es färbt die Haut, Papier, Kork u. s. w. braun; die Flecken werden durch Stärkekleister blau (Unterschied von den Bromflecken), durch Alkali schnell zum Verschwinden gebracht (Unterschied von den Salpetersäureflecken). Stärkepapier in Joddampf gebracht, wird lebhaft gebläuet, Lackmuspapier nicht gebleicht. Jod ist in Aether und Weingeist sehr reichlich mit dunkelbrauner Farbe löslich; nicht minder aber auch in Chloroform und Schwefelkohlenstoff; die Farbe dieser letzteren Lösungen ist aber prachtvoll carmoisin- und violettroth. Von Wasser wird reines Jod nur in sehr geringer Menge (nahehin 1 Gran in 12 Unzen oder 1 Decigramm in reichlich $^1/_2$ Liter) aufgenommen, und es erlangt das Wasser dadurch nur eine sehr schwache bräunliche Färbung, welche beim Schütteln mit wenig Chloroform oder Schwefelkohlenstoff verschwindet, indem diese dem Wasser die geringe Menge aufgelösten Jods entziehen und dann eigenthümlich gefärbt am Boden sich ansammeln. Salzgehalt des Wassers vermehrt dessen Lösungsvermögen für Jod bedeutend, ganz besonders wirksam sind aber in dieser Beziehung Jodwasserstoff und in Wasser lösliche Jodmetalle, so z. B. Jodkalium, dessen man sich auch gewöhnlich bedient, um eine concentrirte wässerige Jodlösung (1 Jod, 2 Jodkalium, 20 Wasser) darzustellen. Diese Lösung ist dunkelbraun gefärbt. Durch wässerige Lösungen von säurefreien fixen Alkalien (so Aetzkali- und Aetznatronlauge) werden Jodlösungen jeder Art sehr schnell entfärbt und das Jod dabei in Jodalkalimetalle und jodsaures Alkali übergeführt. Aetzammoniak mit braunen Jodlösungen zusammengebracht ruft die Entstehung und Abscheidung von sogenanntem Jodstickstoff $(N{H \atop J_2})$, einem sehr heftig explodirenden Körper, hervor, daher solches Zusammenbringen vermieden werden muss. Sehr stark verdünnte Aetzammoniakflüssigkeit dagegen verhält sich einem fixen Alkali gleich; die Mischung ist farblos, ein Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bewirkt, wie dort, eine bräunliche Färbung und Schwefelkohlenstoff mit der Mischung geschüttelt sammelt sich violettroth gefärbt am Boden. Aehnlich entfärbend auf Jodlösungen wirken wässerige Lösungen von Blausäure, Cyanmetallen, schwefeliger Säure, unterschwefeligsauren Salzen, Sulfhydraten u. s. w. Auch manche organische Substanzen, z. B. gewisse ätherische Oele in Form von aromatischen Wässern oder in Wasser gelöstem Oelzucker können mehr oder weniger schnell die Entfärbung von brauner Jodlösung veranlassen durch Assimilation von Jod als Substituens von Wasserstoff und Bildung von Jodwasserstoff. Ein Minimum aufgelösten salpetrigsauren Kalis nach vorgängiger Ansäuerung mit verdünnter Schwefelsäure macht mehrentheils das Jod wieder frei, welches an der wieder eintretenden braunen Färbung und bei nachherigem Zusatze

von Schwefelkohlenstoff erkannt werden kann. — Besonders charakteristisch ist vor Allem aber das Verhalten von Jodlösungen gegen Stärkekleister. Es wird letzterer dadurch violett bis tiefblau gefärbt. Je verdünnter die Jodlösung, desto schöner tritt diese Färbung hervor, so z. B. bei Anwendung von Jodwasser, dessen Jodgehalt doch so gering ist. Durch alkalische Flüssigkeiten wird auch diese Farbe hinweggenommen, kommt aber bei baldigem Zusatze von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wieder hervor, weil hierbei gleichzeitig Jodwasserstoffsäure und Jodsäure auftreten, welche sich alsbald in Wasser und freies Jod umsetzen.

Jodtinctur.

Der Gehalt einer gesättigten Lösung von Jod in Weingeist an Jod ist verschieden, je nach dem Trockenheitszustande des angewandten Jods und je nach der Stärke des Weingeistes. Vollkommen wasserfreier Weingeist nimmt dem Gewichte nach $^1/_8$ reines trockenes Jod auf (Ph. Helvet. hat solche Lösung unter dem Namen *Tinctura Jodi concentrata* aufgenommen); Weingeist mit 6—7 Gew. proc. Wassergehalt (*Spiritus Vini alcoholisatus*) nimmt $^1/_{10}$ auf (*Tinctura Jodi* Ph. Russ.); Weingeist mit 13—14 Gew. proc. Wassergehalt (*Spiritus Vini rectificatissimus*, Spiritus Ph. Germ. 1872) nimmt höchstens $^1/_{12}$ reines Jod auf (Ph. Helv. u. Ph. Gall. haben solche Lösung als *Tinctura Jodi* aufgenommen). Wird daher 1 Theil reines Jod mit nur 10 Theilen solchen Weingeistes digerirt, wie es Ph. Bor. Ed. VII. und Ph. Germ. 1872 vorschreiben, so bleibt ein Theil des Jods ungelöst; eine vollständige Lösung findet nur nach mehrtägiger Digestion und häufigem Schütteln statt, insofern hierbei zwischen beiden Körpern allmälig eine chemische Reaction eintritt, welche die Entstehung von Jodwasserstoff zur Folge hat, dessen Gegenwart die Löslichkeit des Jods wie im Wasser, so auch im Weingeist begünstigt. Es kann somit der Jodgehalt einer mit Anwendung solchen Weingeistes bereiteten Jodtinctur ziemlich erhebliche Schwankungen darbieten, daher auch zur Erzielung eines stets gleichhaltigen Präparats die von Ph. Austr. vorgeschriebenen Verhältnisse (1 Jod auf 16 Weingeist von 0,834 specif. Gew.) jedenfalls den Vorzug verdienen dürften. Die *Tinctura Jodi* Ph. Brit. (2 Th. Jod, 1 Th. Jodkalium und 67 Gewichtsth. Weingeist) hat den Vorzug, dass beim Verdünnen mit Wasser kein Jod ausgefällt wird. — Unter dem Namen *Tinctura Jodi decolorata* hat Ph. Germ. (1872) ein Präparat aufgenommen, welches, wie schon aus der Farblosigkeit hervorgeht, kein freies Jod enthält, wohl aber Jodnatrium und Jodammonium und ausserdem tetrathionsaures Natron und freies Ammoniak. Wird etwas von dieser Tinctur in durch verdünnte Schwefelsäure angesäuerten Stärkeschleim getröpfelt, so tritt keine Bläuung ein, wohl aber wenn man nachträglich von einer Lösung von salpetrigsaurem Kali hinzugiebt.

Jod in organischen Gemengen.

Jod in organischen Gemengen.

§ 11. Jod wird durch organische Substanzen nur sehr langsam resorbirt, so dass es auch nach längerer Zeit in Gemengen von organischen Stoffen, zu denen es zugesetzt worden, und ebenso auch in ausgebrochenem Mageninhalte, wenn es in Form von Auflösung (z. B. als Jodtinctur) genossen worden, nachgewiesen werden kann, wofern das betreffende Gemenge nicht etwa längere Zeit in offenen Gefässen sich befunden hat. In letzterem Falle würde allerdings das möglicher Weise vorhanden gewesene freie Jod zum grössten Theile abgedunstet sein, jedoch mehrentheils immer unter Zurücklassung von jodhaltigen Substitutionsproducten. Wenn freies Jod vorhanden ist, so wird es meistens schon durch den Geruch und an einer eigenthümlichen braunen oder bläulichen oder bläulichgrünen (bei stärkemehlhaltigen Gemengen) Farbe erkannt werden können. Wasser damit geschüttelt, darauf abgeseiht oder abfiltrirt, liefert eine Flüssigkeit, welche mit etwas Chloroform geschüttelt diesem unter den beschriebenen Erscheinungen Jod abgiebt.

Bei Gelegenheit der Untersuchung eines von einem gewissen Zeidler verkauften Geheimmittels, welches sich als ein Gemisch von verdünntem Zuckersyrup mit ammoniakalischer Guajakholztinctur erwies, hat H. Hager die Beobachtung gemacht, dass der blaue und blaugrüne Farbstoff, welcher durch Einwirkung von Eisenchlorid auf Guajakharz entstehen, von Chloroform mit blauer, zuweilen auch blaugrüner Farbe aufgenommen werden, daher solche Erscheinungen unter Umständen leicht zu einer Täuschung, bezüglich des Vorhandenseins von Jod, Veranlassung geben können. Die Reaction des Guajakharzes unterscheidet sich dadurch, dass das Chloroform, je nach der Intensität der Färbung, in einigen Stunden oder später blasser oder farblos wird (vgl. *Pharm. Centralh.* 1872. S. 166).

Dessen Ermittelung.

Man kann auch das verdächtige Gemenge nach hinreichender Verdünnung mit Wasser in einen Destillirkolben bringen, dann zunächst für sich allein und darauf, wenn hierbei kein Resultat erzielt worden, mit einem Zusatze von Eisenchloridflüssigkeit und etwas Salzsäure der Destillation aus dem Chlorcalciumbade oder innerhalb eines Drahtnetzes (Fig. 2) unterwerfen. Wenn freies Jod in dem Gemenge ursprünglich vorhanden war, so wird es möglicher Weise schon bei der ersten Destillation mit den Wasserdämpfen überdestilliren und an der eigenthümlichen Färbung dieser Dämpfe, auch in dem Destillate durch die geeigneten Reagentien (Stärkeschleim, Chloroform) erkannt werden. Es könnte jedoch auch durch vorhandene alkalische Substanzen gebunden worden sein; in solchem Falle wird es bei der zweiten Destillation mit dem angegebenen Zusatze ausgetrieben.

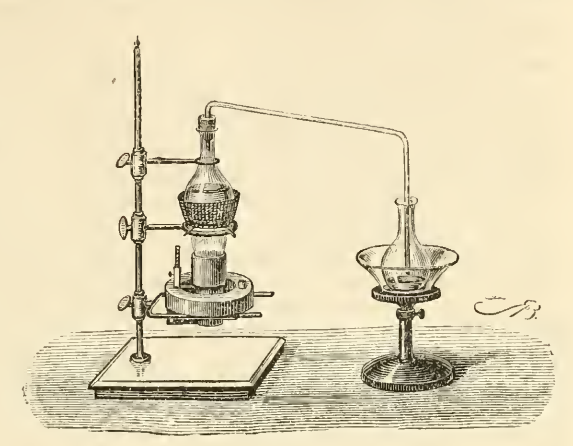


Fig. 2.

Hat man indess auf keinem dieser angedeuteten Wege Jod auffinden können, so geht man zu folgender anderweitigen Prüfung des in dem Destillirkolben verbliebenen Rückstandes oder eines neuen Antheils des fraglichen Gemenges, wenn solches in hinreichender Menge vorhanden ist, über. Man bringt das eine oder das andere Object in ein Schälchen von Eisenblech, fügt reine Aetzkalilösung bis zur stark alkalischen Reaction hinzu, lässt eintrocknen und erhitzt allmälig bis zur vollständigen Verkohlung oder Einäscherung. Der Rückstand wird nach dem Erkalten zunächst mit Wasser ausgezogen, der filtrirte Auszug zur Trockene abgedunstet, der nunmehrige Rückstand zerrieben und mit höchstrectificirtem Weingeist heiss digerirt. Der weingeistige Auszug wird filtrirt, das Filtrat verdunsten gelassen, der Rückstand mit wenigem Wasser aufgenommen, verdünnte Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzugegeben und diese Mischung mit einem Zusatze von offic. Eisenchloridflüssigkeit in der im Vorhergehenden angegebenen Weise der Destillation unterworfen. Das Jod, wenn solches anwesend, geht mit den Wasserdämpfen über und wird an der violetten Farbe der Dämpfe und bei weiterer Prüfung des Destillats mit den geeigneten

Reagentien erkannt. — Bei diesem letztern Versuche bleibt es natürlicher Weise unentschieden, ob das aufgefundene Jod in dem der Untersuchung unterworfenen Körper ursprünglich als solches, oder in der Form eines Jodmetalls enthalten gewesen war. Man wird somit ganz in ähnlicher Weise verfahren können, wenn es sich darum handelt, organische Substanzen enthaltende Gemenge auf Jodalkalimetalle, z. B. Jodkalium, zu prüfen.

Erkennung von Jodalkalimetallen.

§ 12. Die Erkennung von **Jodalkalimetallen** überhaupt, wenn dieselben in ungemengter reiner Form oder aufgelöst vorliegen, und von **Jodkalium** insbesondere unterliegt keinen Schwierigkeiten.

a) In fester Form in einem trockenen Reagircylinder mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt, oder mit etwas saurem schwefelsaurem Kali gemengt und erhitzt, liefern sie violette Joddämpfe.

b) In flüssiger Form mit gutem Chlorwasser, welches man tropfenweise hinzugiebt, zusammengebracht, liefern sie eine durch frei gemachtes Jod mehr oder weniger bräunlich gefärbte Flüssigkeit, welche mit Chloroform geschüttelt Jod an dieses abgiebt, so dass es nach kurzer Ruhe dadurch prachtvoll carmoisinroth gefärbt am Boden sich ansammelt.

c) In aufgelöster Form und in sehr geringer Menge dünnem Stärkeschleim zugefügt, darauf zunächst mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert und dann tropfenweise mit Chlorwasser versetzt, rufen sie eine violette oder blaue Färbung der Stärke hervor. — Wenn die blaue Farbe schon beim Hinzutröpfeln der verdünnten Schwefelsäure, also vor dem Hinzugeben von Chlorwasser, eintritt, so deutet dies darauf hin, dass das Jodalkalimetall gleichzeitig jodsaures Salz enthält.

Es ist bei diesen unter *b* und *c* beschriebenen Prüfungen zu bemerken, dass ein Ueberschuss von Chlorwasser die Färbung wieder aufhebt, die Zumischung desselben daher vorsichtig geschehen muss. An Stelle des Chlorwassers kann zum Freimachen des Jods auch rothe Salpetersäure (also untersalpetersäurehaltige Salpetersäure) oder noch bequemer eine concentrirte wässerige Lösung von salpetrigsaurem Kali benutzt werden, welche letztere der vorgängig durch verdünnte Schwefelsäure angesäuerten und mit Stärkeschleim versetzten fraglichen Flüssigkeit tropfenweise zugesetzt wird. Von beiden letzteren Reagentien (rothe Salpetersäure und salpetrigsaures Kali) ist ein geringer Ueberschuss ohne Nachtheil, daher bei der Anwendung weniger Vorsicht nöthig.

Noch ein anderes Mittel endlich, um aus Jodalkalimetallen das Jod frei zu machen, ist eine Lösung von Eisenchlorid oder auch von schwefelsaurem Eisenoxyd (die officinelle Lösung). Zu diesem Behufe wird ein Minimum von dem zu prüfenden Salze zunächst mit wenigem Wasser aufgelöst, die Lösung durch einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert, darauf ein Tropfen von der Eisenlösung, dann ein wenig Chloroform hinzugegeben, geschüttelt, das Gemisch endlich mit etwas mehr Wasser verdünnt, abermals geschüttelt und absetzen gelassen. Das Chloroform sammelt sich am Boden und erscheint, wenn Jodalkalimetall vorhanden war, in der erwähnten Weise gefärbt. — Diese Prüfungsweise hat vor dem Chlorwasser den Vorzug, durch gleichzeitige Anwesenheit einer Bromverbindung nicht beeinträchtigt zu werden, da diese durch die genannten Reagentien nicht zersetzt wird, somit in der wässerigen Flüssigkeit verbleibt und nöthigenfalls nachträglich darin aufgesucht werden kann.

Behufs solcher weiteren Untersuchung wird die vom farbigen Chloroform getrennte Flüssigkeit heiss mit kohlensaurem Natron ausgefällt, der Eisenniederschlag durch Filtration abgesondert, das Filtrat eingetrocknet, der Rückstand mit wenigem Wasser aufgenommen, darauf verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaction und endlich behutsam Chlorwasser hinzugegeben. Bei Anwesenheit von Bromalkalimetall färbt sich die Flüssigkeit gelb und Chloroform damit geschüttelt nimmt das freigemachte Brom auf (vgl. § 9. *b* u. *c*).

Erkennung von Jodalkalimetallen.

d) In wässeriger Lösung in die Lösung eines Bleioxydsalzes (essigsaures oder salpetersaures Bleioxyd) getröpfelt, rufen sie einen sehr schönen citronengelben Niederschlag hervor, welcher beim Erwärmen der Mischung sich löst, wenn hinreichend Wasser vorhanden ist, beim Erkalten aber krystallinisch sich wieder ausscheidet. Der Niederschlag ist Jodblei, welches von einem Ueberschusse der verdünnten Jodalkalimetalllösung nicht gelöst wird.

e) In verdünnter wässeriger Lösung mit Höllensteinlösung versetzt, erleiden sie eine reichliche gelblichweisse Fällung. Der Niederschlag, Jodsilber, ist in Salpetersäure unlöslich, ebenso auch in Salmiakgeist (Unterschied vom Chlorsilber und Bromsilber). Wird daher die trübe Mischung zunächst mit reiner Salpetersäure angesäuert, dann auf ein kleines Filter gegeben, der Rückstand im Filter mit reinem Wasser gut ausgesüsst, der Trichter, nach Abfluss aller Flüssigkeit, auf einen andern Reagircylinder gestellt, das Filter mit officinellem Salmiakgeist gefüllt, hierauf mit einem Glasscheibchen bedeckt, nach dem Abflusse aller Flüssigkeit letztere auf das Filter zurückgegeben, nach abermaligem Abfluss das Filter nochmals mit frischem Salmiakgeist und nach dessen Abfluss mit reinem Wasser gefüllt, so bleibt schliesslich reines Jodsilber im Filter zurück. Die vereinigten ammoniakalischen Filtrate werden mit officineller reiner Salpetersäure übersättigt, wozu auch das erste saure Filtrat verwendet werden kann. Findet hierbei nur eine geringe Opalisirung statt, in Folge nicht absoluter Unlöslichkeit des Jodsilbers in Salmiakgeist (nach Martini bedarf 1 Theil Jodsilber 2510 Theile Salmiakgeist von 0,96 spec. Gew. zur Lösung), so besteht der durch die Höllensteinlösung bewirkte, in Salpetersäure nicht lösliche Niederschlag nur aus Jodsilber, gegenfalls war darin auch Chlor- oder Bromsilber enthalten, und der in letzter Instanz bei Uebersättigung des ammoniakalischen Filtrats mit Salpetersäure erzeugte reichliche Niederschlag kann nöthigenfalls nach dieser Richtung hin einer weiteren speciellen Prüfung unterworfen werden (vgl. S. 10).

Der durch Salpetersäure und durch Salmiakgeist nicht gelöste, in dem Filter verbliebene Silberniederschlag kann, wie gesagt, kaum etwas andres sein als Jodsilber. Um dieses noch weiter zu constatiren, spült man den Niederschlag aus dem durchstochenen Filter mittelst der Spritzflasche (Fig. 3) in ein Kölbchen ein, lässt absetzen, giesst ab, giebt auf den Rückstand gutes Chlorwasser und schüttelt tüchtig — die Flüssigkeit färbt sich durch abgeschiedenes Jod bräunlich und giebt, abfiltrirt und mit etwas Chloroform geschüttelt, es an letzteres ab.

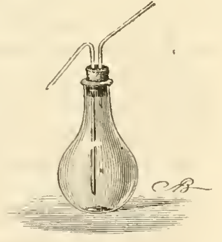


Fig. 3.

Prüfung des Harns u. s. w. auf Jodgehalt.

Wenn Jodkalium in organischen Gemengen, z. B. in Arzneimischungen, Urin, Blut, aufgesucht werden soll, so kann dies genau wie in § 11 angegeben geschehen; oder man kocht das, wenn nöthig, durch Abdunsten concentrirte Prüfungsobject zunächst mit starkem Weingeist wiederholt aus, filtrirt, destillirt oder dampft den Weingeist ab, macht den Rückstand mit etwas reiner Kalilösung alkalisch, lässt in einem Schälchen von Eisenblech

eintrocknen und glüht. Den Glührückstand behandelt man wie a. a. O. mitgetheilt. Dieses letztere Verfahren ist besonders in dem Falle anzuwenden, wo die Masse des zu prüfenden Objects sehr beträchtlich ist und darin auch eine sehr kleine Menge von dem fraglichen Körper erkannt werden soll.

Specielle Prüfung des Harns.

Bei Prüfung von Harn auf Jodkaliumgehalt reicht es zuweilen wohl hin, etwas davon entweder unmittelbar oder besser nach vorgängiger Abdunstung auf die Hälfte oder weiter in einem hohen Reagircylinder mit fein zertheiltem reinem Manganhyperoxyd oder etwas wenigem chromsaurem Kali zu versetzen, darauf mittelst einer Trichterröhre, um die Wandungen des Cylinders nicht zu benetzen, etwas dreifach gewässerte Schwefelsäure zuzufügen und nun den Cylinder mit einem Korke, worin ein Streifen gestärkten Papiers eingeklemmt ist, lose verschlossen eine kurze Weile in heisses Wasser zu tauchen — bei Vorhandensein von nicht allzugeringen Spuren von Jodkalium nimmt das Papier eine bläuliche Farbe an. — Oder man unterwirft den zunächst durch etwas Kalilösung alkalisch gemachten und darauf durch Abdunsten concentrirten Harn nach vorgängigem Ansäuern mit wenig Schwefelsäure mit einem Zusatze von schwefelsaurer Eisenoxydlösung der Destillation mit Benutzung des durch Fig. 1 oder 2 dargestellten kleinen Destillirapparats. — Oder endlich man verfährt wie bei der Prüfung des Harns auf Brom unter ähnlichen Verhältnissen (vgl. S. 10.)

II. Saure Gifte.

Saure Gifte.

§ 13. Von den Körpern, welche man chemisch mit dem Namen Säuren bezeichnet, sind mehrere in Folge ihrer vielfachen Anwendung in Künsten und Gewerben, auch in der Haushaltung, sehr verbreitet und jedermann zugänglich. Dahin gehören besonders von den unorganischen oder Mineralsäuren: Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, von den organischen oder Pflanzensäuren: Oxalsäure (Sauerkleesäure, kurzweg auch Kleesäure genannt), Weinsäure (Weinsteinsäure), Citron- und Essigsäure. Diese Säuren üben in Folge ihrer mehr oder weniger intensiven chemischen Wirksamkeit eine sehr nahe übereinstimmende zerstörende Einwirkung auf den lebenden Körper aus, wenn sie demselben entweder in concentrirter Form oder auch mässig verdünnt, aber in irgend einer erheblichen Quantität beigebracht werden. Sie werden in dieser Beziehung von manchen Toxikologen daher auch zu den ätzenden, von andern zu den reizenden (irritirenden) Giften gezählt, und es ist ihre Ermittelung nicht selten Gegenstand gerichtlich-chemischer Forschung.

Die nachtheilige Wirkung, welche diese Säuren auf den Organismus ansüben, wird, wie schon erwähnt, zunächst durch ihre allgemeine chemische Wirksamkeit, also durch ihre Acidität bedingt, daher denn auch die hier gebrauchte Bezeichnung saure Gifte. Die Blausäure, die arsenige

Säure und noch manche andere im chemischen Systeme als Säuren bezeichneten giftigen Körper gehören nicht hierher; deren Wirksamkeit ist ganz anderer Art und steht mit den Eigenschaften, worauf sich deren Bezeichnung als Säuren gründet, in keinem Zusammenhange. Die Wirkung selbst ist bei den concentrirten Säuren zunächst eine örtlich desorganisirende, die Substanz des organischen Gewebes in ihrem Zusammenhange zerstörende, zum Theil auflösende. Die Salpetersäure wirkt ausserdem gleichzeitig als kräftiges oxydirendes Agens. Im verdünnten Zustande werden sie resorbirt und finden sich vorzugsweise in den flüssigen Excreten theils frei (die Pflanzensäuren), theils in Form eines Salzes mit alkalischer Basis (die Mineralsäuren), welche dem Organismus entzogen worden ist, wieder.

Gegenmittel für saure Gifte.

Die zweckmässigsten Gegenmittel bei acuter Vergiftung durch irgend eine von den genannten Säuren sind solche neutralisirende basische Substanzen, welche für sich selbst frei sind von jeder nachtheiligen ätzenden Wirkung. Dahin gehören die säurefreie (gebrannte) und die hydratisch-kohlensaure Magnesia (*Magnesia usta* und *Magnesia hydrico-carbonica*), der kohlensaure Kalk (*Calcaria carbonica*, sei es nun in der Form von präparirten Austernschalen, Krebssteinen, Schlemmkreide, gepulvertem Marmor gleichviel), in Wasser gerührtes Seifenpulver (*Sapo medicat. pulv.*). Von allen diesen Mitteln besitzt die säurefreie oder gebrannte Magnesia*) die grösste säureneutralisirende Wirksamkeit, indem 1 Theil davon soviel von irgend einer Säure zu neutralisiren vermag, als etwa noch einmal soviel ungebrannte oder sogenannte weisse oder kohlensaure Magnesia, als $2^1/_2$ Mal soviel kohlensaurer Kalk und 15 Mal soviel trocknes Seifenpulver. Wo Gefahr im Verzug ist, wird natürlicher Weise zunächst dasjenige von diesen Mitteln ergriffen werden müssen, welches am ersten zur Hand ist, also höchst wahrscheinlich Schlemmkreide (als echt zunächst an dem Mangel allen Geschmacks und dem starken Aufschäumen beim Uebergiessen mit Essig erkennbar). Diese und ebenso das Seifenpulver werden in Wasser zerrührt gereicht; die Magnesia wird am besten in starkem Zuckerwasser zerrührt angewandt. Auflösliche kohlensaure Alkalien, wie kohlensaures Kali und Natron, dürfen im Nothfalle nur in grosser Verdünnung in Verbindung mit schleimigen Mitteln und auch da nur mit grosser Vorsicht benutzt werden, da sie selbst in wenig verdünnter Form den reizenden Giften angehören und ganz besonders auf die bereits verletzten Schleimhäute eine schmerzhafte und nachtheilige Wirkung üben.

Magnesiamilch.

*) Gebrannte Magnesia mit 12 bis 15 Theilen Wasser zu einer Milch zerrührt, geht allmälig in Magnesiahydrat über, welches in den gegenwärtigen und anderen Fällen viel rascher wirkt, als die unmittelbar bereitete Mischung, deren Bereitung überdem auch eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt. Es sollte daher in jeder Apotheke eine solche Magnesiamilch (*Lac Magnesiae*, *Magnesia hydrica in Aqua*) vorräthig gehalten werden, da dieselbe bei gutem Verschluss eine unbegrenzte Zeit gut sich erhält. Die österreichische Pharmacopöe hat eine solche Mischung (7 Theile gebrannte Magnesia auf 50 Theile Wasser) aufgenommen und bezeichnet dieselbe mit dem unpassenden Namen *Magnesium hydro-oxydatum*. Die Wassermenge ist übrigens zu gering, denn die Mischung lässt sich nach einiger Zeit nicht mehr gut ausgiessen.

---

1. Mineralsäuren.

Allgemeine Eigenthümlichkeiten der Mineralsäuren.

§ 14. Die oben genannten Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure) sind im Allgemeinen durch nachstehende gemeinsame Eigenthümlichkeiten charakterisirt: Es sind Flüssigkeiten, mehr oder weniger schwerer als Wasser je nach der Art und dem Grade der Concentration. Bei der Schwefelsäure kann das spec. Gewicht bis 1,87 (die rauchende Säure oder das sogenannte Vitriolöl, beträgt aber bei der conc. Säure des Handels selten mehr als 1,835), bei der Salpetersäure bis 1,50, bei der

Allgemeine Eigenthümlichkeiten der Mineralsäuren.

Salzsäure bis 1,2 betragen (beträgt aber gäng und gebe bei ersterer selten mehr als 1,35, bei letzterer selten mehr als 1,16, sehr häufig weniger). — Sie sind farblos oder durch zufällige Verunreinigungen mehr oder weniger verschiedenartig gefärbt. Die Schwefelsäure kann in Folge der Berührung mit organischen Substanzen bräunlich, braun, sogar schwarz, zuweilen wohl auch blau (schwefelsaure Indigolösung) gefärbt erscheinen. Die rohe Salzsäure des Handels ist gewöhnlich durch Eisengehalt mehr oder weniger gelb gefärbt, doch kann solche Färbung ebenfalls durch organische Stoffe oder durch einen Gehalt an Chlor oder Brom (vgl. Wittstein's Vierteljahrschrift XIX. S. 590) verursacht sein, in welchem letzteren Falle ein Streifen gestärkten Papiers, welchen man vorher in eine verdünnte Lösung von reinem (jodsäurefreiem) Jodkalium getaucht, bei längerem Darüberhalten sich blau färbt. Salpetersäure kann durch einen Gehalt von salpetriger Säure mehr oder weniger gelb, sogar rothgelb gefärbt erscheinen, wird aber beim Verdünnen mit Wasser farblos (Unterschied von Bromwasser) und entfärbt auch nach solcher Entfärbung hineingetröpfelte verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali augenblicklich. — Sie sind entweder geruchlos (vollkommen reine Schwefelsäure) oder mit einem eigenthümlichen ätzenden Geruch begabt, je nach der Concentration und der Reinheit. — Sie rauchen an der Luft, wenn sehr concentrirt, oder auch nicht, in letzterem Falle wird jedoch bei Salpetersäure und Salzsäure sogleich Rauch und Nebel wahrgenommen, wenn man einen mit Salmiakgeist benetzten Glasstab darüber hält. — Giebt man etwas von der einen oder der andern Säure auf Platinblech oder in ein Platin- oder dünnes Porcellanschälchen und erhitzt über der Weingeist- oder Gasflamme, so verdampft die Säure unter Verbreitung ätzender saurer Dämpfe, welche bei Schwefelsäure schon an und für sich einen dicken weissen Nebel bilden, bei Salz- und Salpetersäure aber ganz besonders beim Darüberhalten eines mit Salmiakgeist benässten Glasstabes. — Sie sind mit Wasser mischbar, die concentrirten unter Erwärmung, und ertheilen einer grossen Menge Wassers oder jeder andern damit gemengten nicht basischen Substanz einen sauren Geschmack und saure Reaction auf Pflanzenfarben (röthen Lackmus und Veilchensaft) und bewirken beim Zusammenbringen mit Kohlensäuresalzen oder solche enthaltenden Substanzen (Potasche, Soda, Kreide, Mörtel, Abschabsel von überkalkten Wänden u. s. w.) starkes Aufbrausen.

Unterscheidende Eigenthümlichkeiten der conc. Mineralsäuren.

Wenn die genannten Säuren in einigermaassen concentrirter Form vorliegen, so können sie noch anderweitig erkannt und auch speciell unterschieden werden an dem verschiedenen Verhalten gegen Zucker, Kupferspäne, Mennige (rothes Bleihyperoxyd) und Indigblaulösung (eine Auflösung von indigblauschwefelsaurem Kali oder sogenanntem Indigcarmin in Wasser).

a) Zucker. Concentrirte Schwefelsäure in einem Reagircylinder mit etwas Zucker zusammengebracht und gelinde erwärmt, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, ruft eine Verkohlung des Zuckers, daher eine Schwärzung hervor, und es wird gleichzeitig auch schwefelige Säure entwickelt, welche am Geruche nach brennendem Schwefel und ebenso an dem Gebläuetwerden eines darüber gehaltenen Streifens gestärkten Papiers, welcher vorher in eine wässerige Lösung von jodsaurem Kali getaucht worden, erkannt wird. — Salzsäure erleidet in Berührung mit Zucker keine Färbung, auch nicht beim Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, wohl aber tritt bei stärkerem Erwärmen über der Weingeistflamme allmälig

eine braunrothe Färbung ein, welche immer dunkler wird. — Salpetersäure mit Zucker erwärmt, veranlasst keinerlei dunkle Färbung, sondern nur das Auftreten gelber Dämpfe von salpetriger Säure, besonders wenn die Säure etwas concentrirt ist.

b) Kupferspäne oder Kupferabschnitzel mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und über der Weingeistflamme behutsam erwärmt, werden unter Entwickelung eines farblosen Gases, welches nach brennendem Schwefel riecht und in dessen Bereich ein Streifen gestärkten Papiers, welcher in eine wässerige Lösung von jodsaurem Kali getaucht worden, blau wird, oxydirt. — Salzsäure wirkt auf metallisches Kupfer nicht ein, auch nicht beim Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, und nur wenn die Säure durch schwefelige Säure oder Arsen verunreinigt ist, läuft das Metall dunkelfarbig an durch Bildung eines Ueberzugs von Schwefelkupfer oder Arsenkupfer. Die Entwickelung irgend welcher auffälligen Gasart wird nicht wahrgenommen. — Salpetersäure ruft, besonders bei gelindem Erwärmen, eine rasche Oxydation und Auflösung des Kupfers zu einer blauen Flüssigkeit hervor, während der leere Theil des Reagircylinders mit gelben salpetrigen Dämpfen sich anfüllt.

c) Mennige wird beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure zunächst braun, dann allmälig in eine weisse Masse (schwefelsaures Bleioxyd) verwandelt unter Entwickelung eines farb- und geruchlosen Gases (Sauerstoffgas), in dessen Mitte ein glimmender Span sich entflammt. — Mit Salzsäure übergossen und gelinde erwärmt, veranlasst Mennige das Auftreten von Chlor (sowohl durch den Geruch als auch durch die Wirkung auf jodkaliumhaltiges Stärkepapier erkennbar) und geht allmälig in weisses Chlorblei über. — Salpetersäure auf Mennige gegossen, verwandelt deren rothe Farbe sogleich in braun, die Mennige in braunes Bleihyperoxyd, welches ungelöst bleibt, und in Bleioxyd, welches von der Salpetersäure aufgenommen wird, überführend. Ein gasiges Product tritt nicht auf.

d) Indigolösung wird durch Schwefelsäure nicht verändert, es sei denn, dass letztere Salpetersäure enthalte, was wohl zuweilen der Fall ist. — Salzsäure ist auf Indigolösung ebenfalls ohne Wirkung, wofern die Säure frei ist von Chlor, Brom und Salpetersäure. — Durch Salpetersäure wird die blaue Farbe der Indigolösung rasch zerstört.

Dieses Verhalten der Salpetersäure kann dazu dienen, eine tief blau gefärbte stark saure Flüssigkeit als rohe schwefelsaure Indigolösung zu constatiren. Die entbläuete und nachträglich mit Wasser verdünnte Mischung giebt mit Lösungen von Baryum- und Bleisalzen reichliche weisse Niederschläge.

Unterscheidende Eigenthümlichkeiten der verdünnten Mineralsäuren.

§ 15. Wenn die eine oder die andere der in Frage stehenden Mineralsäuren in sehr verdünntem Zustande vorliegt, so werden die eben beschriebenen Reactionen nur noch im beschränkten Maasse zutreffen.

Sehr stark verdünnte Schwefelsäure (zuweilen auch Putzwasser, *Eau de Cuivre*, genannt, wegen der Verwendung zum Putzen kupferner Geräthe) übt auf metallisches Kupfer, Mennige, Indigolösung keine Einwirkung aus; auch Zucker wird dadurch unmittelbar nicht geschwärzt. Wird aber eine geringe Menge davon auf eine weisse Untertasse gegeben, dann ein Körnchen Zucker hinzugefügt und mit der Untertasse ein Gefäss bedeckt, worin Wasser in stetem Kochen erhalten wird, so tritt bei einem gewissen Zeitpunkte, d. h. sobald die Säure einen gewissen Grad der

Erkennung verdünnter Schwefelsäure.

Concentration erlangt hat, eine Verkohlung des Zuckers ein und ein schwarzer Flecken wird auf der weissen Untertasse sichtbar. Wird der Flecken mit einem Tropfen Wasser aufgeweicht, so erscheint die Farbe grünlichschwarz (bei Salzsäure unter ähnlichen Verhältnissen bräunlichschwarz, besonders nach abermaligem Eintrocknen). Lässt man wenige Tropfen von der sauren Flüssigkeit zunächst ohne Zuckerzusatz verdampfen, fügt dann zu dem kaum sichtbaren Rückstand einen Tropfen Wasser und nun ein Körnchen Zucker zu und lässt abermals in der erwähnten Weise eintrocknen, so erscheint der grünlichschwarze Flecken nach wie vor (bei Salzsäure erscheint unter solchen Bedingungen der Flecken nicht, weil diese beim ersten Eindampfen vollständig verdunstet ist). — Lässt man etwas von der sauren Flüssigkeit in einem Porcellanschälchen bei mässiger Wärme bis auf $^1/_3$ oder $^1/_4$ Rückstand verdunsten, giebt dann letztern, nachdem ein wenig Zucker zugefügt worden, in eine kleine tubulirte Retorte, deren langer oder durch ein Ansatzrohr verlängerter

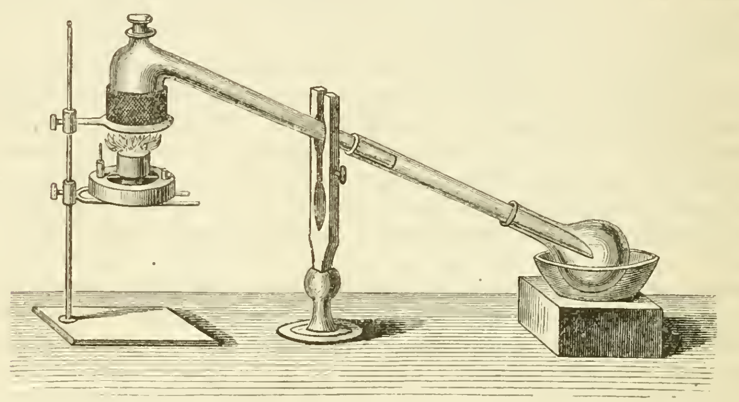


Fig. 4.

Hals bis in die Wölbung einer ein wenig von einer klaren Lösung von Chlorbaryum in Chlorwasser enthaltenden Vorlage reicht, und destillirt innerhalb des Drahtnetzes (Fig. 4) bis zur Trockne ab, so wird bei Anwesenheit von freier Schwefelsäure in der fraglichen sauren Flüssigkeit eine Schwärzung des Retorteninhalts eintreten und schwefelige Säure übergehen, welche in die Vorlage gelangend und mit dem Chlorwasser in Wechselwirkung tretend zu Schwefelsäure sich oxydirt und somit die Fällung von schwefelsaurem Baryt veranlasst. Die Destillation kann auch aus einem Setzkölbchen mit Dampfabführungsrohr (Fig. 5) geschehen, wobei man vor allem Ueberspritzen sicher ist, jedoch darauf achten muss, dass das Ausflussrohr innerhalb der Vorlage zu keiner Zeit in die Flüssigkeit tauche.

Es ist übrigens gerathen, vor Anstellung der eben beschriebenen Prüfungen einen kleinen Theil des Prüfungsobjects zuvor mit Chlorbaryumlösung zu prüfen. Entsteht hierbei weder erhebliche Trübung noch Fällung, oder verschwindet solche bei nachträglichem Zusatze von etwas reiner Salzsäure, so geht hieraus unbedingt die Abwesenheit von Schwefelsäure (freier und gebundener) hervor, und eine weitere Prüfung darauf ist daher überflüssig. Hat aber eine dauernde reichliche Fällung stattgefunden, so kann diese nicht blos durch freie Schwefel-

säure, sondern auch durch ein Schwefelsäuresalz verursacht sein, und es muss somit eine specielle Prüfung auf freie Schwefelsäure in der oben beschriebenen Weise nachfolgen.

Quantitative Bestimmung vorhandener freier Schwefelsäure.

Soll nun, nachdem das Vorhandensein von freier Schwefelsäure in der fraglichen Flüssigkeit erkannt worden ist, in gewissen Fällen (z. B. in einem damit verfälschten Essige) auch deren Menge bestimmt werden, so verfährt man zu diesem Zwecke folgendermaassen. Man wägt in einem tarirten Becherglase eine bestimmte Menge (25, 30 Gramme oder mehr, je nach der Stärke der Reaction) von der sauren Flüssigkeit ab, lässt bei einer Temperatur von nicht über 50 ° C. so lange verdunsten, als noch bei dieser Temperatur eine Gewichtsabnahme sich zeigt, lässt dann erkalten, nimmt den Rückstand mit höchst rectificirtem Weingeist auf, filtrirt, spült Glas und Filter mit etwas Weingeist nach, versetzt das Filtrat mit einer Lösung von essigsaurem Kali in gleichem Weingeist und stellt die Mischung durch 24 Stunden bei Seite. Die vorhandene freie Schwefelsäure wird als schwefelsaures Kali abgeschieden. Dieses wird in einem doppelten Filter von je gleicher Schwere gesammelt, mit rectificirtem Weingeist ausgesüsst, getrocknet und gewogen. Das Gewicht durch 1,775 getheilt ergiebt als Quotienten die entsprechende Menge gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure. — Ist das Prüfungsobject eine breiige Mischung, so wird

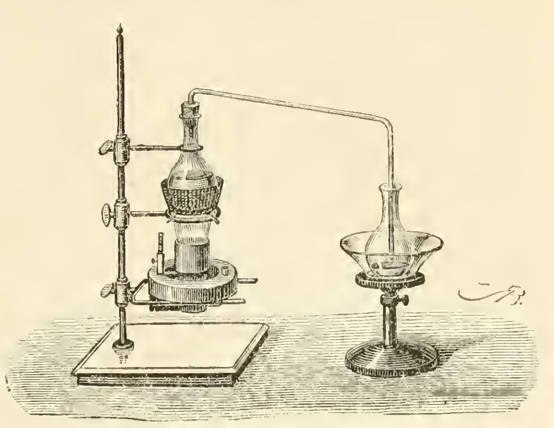


Fig. 5.

diese unmittelbar mit höchst rectificirtem Weingeist ausgezogen und der filtrirte weingeistige Auszug mit der weingeistigen Lösung von essigsaurem Kali versetzt.

Erkennung verdünnter Salpetersäure.

§ 16. Verdünnte Salpetersäure verhält sich beim Erwärmen mit sehr wenig Mennige wie concentrirtere, ebenso zerstört sie auch in der Wärme die blaue Farbe der Indigolösung, wofern man von dieser letztern nur grade so viel zugesetzt, als zur Hervorbringung einer sichtlichen bläulichen Färbung des Prüfungsobjeets erforderlich war. Charakteristisch ist ausserdem noch das Verhalten der Salpetersäure gegen thierisches Gewebe (z. B. die Oberhaut, die Nägel, Wollen- und Seidenfaser, Federkielspähne), welches dadurch safrangelb gefärbt wird, und zwar durch concentrirte Salpetersäure schon in der Kälte, durch verdünnte beim Erwärmen damit, durch sehr verdünnte, wenn man diese bei der Temperatur des kochenden Wassers darüber verdunsten lässt. Durch Kalilösung wird die Farbe nicht hinweggenommen, wie bei Färbungen durch Brom und Jod, vielmehr wird sie dadurch noch dunkler. Bei durch den Genuss von Salpetersäure Beschädigten werden daher fast immer an den Lippen, in der Mundhöhle

ockergelbe Flecken wahrgenommen. — Verdünnte Salpetersäure wirkt nicht auf Zucker ein, wird sie jedoch darüber abdestillirt, wie oben von der verdünnten Schwefelsäure angegeben, wobei man in der Vorlage etwas von einer gesättigten klaren Eisenvitriollösung vorschlägt, so färbt sich diese von der Oberfläche aus dunkel durch Absorption des bei einem gewissen Zeitpunkte auftretenden Stickoxydgases.

Diese letztere Reaction ist sehr charakteristisch für Salpetersäure und kann benutzt werden, um von vorn herein die fragliche verdünnte saure Flüssigkeit auf Salpetersäure im Allgemeinen zu prüfen. Zu diesem Behufe giebt man von der fraglichen Flüssigkeit etwas zu einer in einem Kelchglase befindlichen gesättigten Eisenvitriollösung, oder man löst bei sehr grosser Verdünnung der ersteren etwas von dem Eisensalze unmittelbar in einem Antheile der sauren Flüssigkeit auf, und lässt in dem einen und in dem anderen Falle nahehin ein gleiches Volum salpetersäurefreier concentrirter Schwefelsäure langsam einfliessen — bei Anwesenheit von Salpetersäure, freier und gebundener, entsteht an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten, der zu Boden gesunkenen schweren Schwefelsäure und der aufschwimmenden Eisensalzlösung, eine dunkele Färbung. Das Ausbleiben dieser Erscheinung bekundet daher jedenfalls die Abwesenheit von Salpetersäure und macht jede andere specielle Prüfung überflüssig. Ist aber die Reaction eingetreten, so muss mit Hülfe der oben beschriebenen Prüfungen erforscht werden, ob die nachgewiesene Salpetersäure als freie Säure oder als Salpetersäuresalz vorhanden ist. Es können Fälle vorkommen, wo eine solche Entscheidung wichtig ist. Essig z. B., worin durch irgend einen Zufall etwas Salpeter gerathen, kann wohl als verunreinigt, aber keineswegs als betrügerischer Weise verfälscht bezeichnet werden; letzteres ist aber sehr wahrscheinlich, wenn freie Salpetersäure darin nachgewiesen werden kann.

Quantitativ-Bestimmung vorhandener freier Salpetersäure.

Soll, nachdem man sich von der Anwesenheit freier Salpetersäure in der fraglichen sauren Flüssigkeit überzeugt hat, deren Menge annähernd bestimmt werden, so kann dies folgendermaassen geschehen. Man neutralisirt 25—30 Gramm oder mehr, je nach der grössern oder geringern Reaction, von der Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk, welchen man vorher mit Wasser zu einer Milch angerührt hat, lässt ohne zu filtriren in einem Becherglas verdunsten, nimmt den Rückstand mit höchst rectificirtem Weingeist auf, filtrirt, süsst Glas und Filter mit gleichem Weingeist aus, vermischt das Filtrat mit einer Auflösung von essigsaurem Kali in Weingeist und stellt die Mischung durch 24 Stunden an einem kalten Orte bei Seite. Es wird salpetersaures Kali abgeschieden, welches in einem tarirten Filter gesammelt, mit höchstrectificirtem Weingeist ausgesüsst und dann getrocknet wird. Das Gewicht entspricht etwas mehr als der doppelten Menge officineller Salpetersäure von 25 % Säuregehalt, und giebt, durch 1,603 getheilt, die entsprechende Menge höchst concentrirter Salpetersäure zu erkennen.

Erkennung verdünnter Salzsäure.

§ 17. Sehr verdünnte Salzsäure giebt mit Höllensteinlösung einen käsigen weissen Niederschlag, welcher durch einen Zusatz von Salpetersäure nicht verschwindet, wohl aber durch Salmiakgeist. Wenn bei der Prüfung ein solcher Niederschlag nicht eintritt, so ist dies zwar ein vollgültiger Beweis für die Abwesenheit von Salzsäure, nicht aber umgekehrt, da ein Minimum von Kochsalz in einer sauren Flüssigkeit, deren Säure das Kochsalz nicht zersetzt (z. B. Essig), dieselbe Reaction veranlasst. Verdünnte Salzsäure wirkt auch in der Siedehitze nicht auf Zucker ein, wohl aber noch auf Mennige, wenn man etwas weniges von letzterer hinzufügt und schüttelt. Man kann das Auftreten von Chlor durch den Geruch wahrnehmen, und noch sicherer, wenn man zu der klar abgegossenen Flüssig-

keit etwas von einer wässerigen Lösung von Indigcarmin (indigblauschwefelsaures Kali) zutröpfelt — die blaue Farbe verschwindet. Den unzweideutigsten Beweis für die Anwesenheit von freier Salzsäure erhält man aber, wenn eine Portion von der fraglichen sauren Flüssigkeit aus einem kleinen Kolben im Chlorcalciumbade oder innerhalb eines Drahtnetzes (vgl. S. 13 Fig. 2) der Destillation unterworfen und das Destillat mit Höllensteinlösung geprüft wird — eine weisse Trübung und Fällung, welche durch Salpetersäure nicht verschwindet, wohl aber durch Aetzammoniak, beweist, dass Salzsäure mit den Wasserdämpfen überdestillirt ist. Destillirt man bis zur Trockene ab, fällt dann das ganze Destillat mit Höllensteinlösung, sammelt den Niederschlag (Chlorsilber) in einem doppelten Filter, von je gleicher Schwere, süsst aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet und wägt, so giebt die Gewichtsmenge des also gewonnenen Chlorsilbers durch 3,931 getheilt zum Quotienten die entsprechende Menge wasserleerer Salzsäure und diese, mit 4 multiplicirt, die entsprechende Menge offic. Salzsäure von 1,124 spec. Gewicht.

Quantitative Bestimmung vorhandener freier Salzsäure.

Die quantitative Bestimmung des Salzsäuregehalts einer freie Salzsäure enthaltenden sauren Flüssigkeit (z. B. Essig) kann ausserdem annähernd auch auf die Weise geschehen, dass man eine abgewogene Portion davon in einem Becherglase mit kohlensaurem Kalk, welchen man vorgängig mit Wasser zu einer Milch angerührt hat, neutralisirt, die Mischung eintrocknet, den Rückstand mit stärkstem Weingeist auszieht, Glas und Filter mit gleichem Weingeist aussüsst und das Filtrat mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd versetzt. Der Niederschlag (Chlorblei) wird nach 24 Stunden in einem doppelten Filter, von je gleicher Schwere, gesammelt, mit Weingeist ausgesüsst, getrocknet und gewogen. Das Gewicht durch 3,82 getheilt ergiebt die entsprechende Menge wasserleerer Salzsäure.

---

2. Pflanzensäuren.

Allgemeine und specielle Eigenthümlichkeiten.

§ 18. Die in toxikologischer Beziehung in Betracht kommenden Pflanzensäuren sind, wie schon erwähnt, **Oxalsäure** (Sauerkleesäure, Kleesäure), **Weinsäure** (Weinsteinsäure), **Citronsäure** und **Essigsäure**. Diese Säuren sind, mit Ausnahme der Essigsäure, im reinen Zustande starr, bilden farblose Krystalle oder, wenn zerrieben, ein weisses Pulver, ohne Geruch, von sehr stark saurem Geschmacke. Auf Platinblech erwärmt, schmelzen sie zunächst, werden bei stärkerem Erhitzen zersetzt und bieten hierbei je nach der Art ein etwas abweichendes Verhalten dar.

Oxalsäure stösst unter Umherspritzen entzündliches Gas aus und verschwindet endlich gänzlich und zwar, wenn rein, ohne zu verkohlen. Hat man jedoch dieselbe im Zustande eines sauren Kalisalzes (**Sauerkleesalz**, *Sal Acetosellae s. Oxalium*) vor sich, so bleibt ein grauweisser Rückstand (kohlensaures Kali), welcher laugenhaft schmeckt und mit Säuren aufbraust.

Wein- und **Citronsäure** blähen sich auf, färben sich dunkel und verkohlen unter Ausstossen entzündlicher Dämpfe und Zurücklassung von poröser glänzender Kohle. Die hierbei von der Weinsäure aufsteigenden Dämpfe riechen charakteristisch nach verbranntem Zucker, bei Citronsäure ist dies nicht der Fall.

Allgemeine und specielle Eigenthümlichkeiten der Pflanzensäuren.

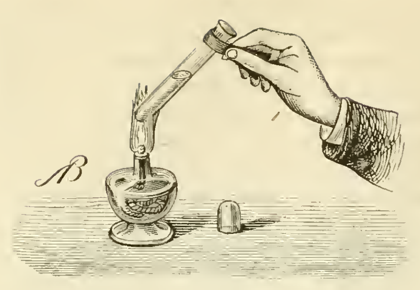


Fig. 6.

Eine einigermaassen ähnliche Verschiedenheit bieten die genannten drei Säuren dar, wenn Antheile davon, sei es nun in Krystallen oder als Pulver, in einem trockenen etwas weiten Reagircylinder mit verhältnissmässig viel reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen und über der Weingeistlampe vorsichtig erhitzt werden (Fig. 6).

Die Oxalsäure (ebenso das Sauerkleesalz) wird unter starkem Aufschäumen zersetzt, das entweichende Gas (ein Gemeng aus gleichen Volumen Kohlensäure- und Kohlenoxydgas) ist farblos, lässt sich durch einen brennenden Spahn entzünden und brennt mit blauer Flamme. Die Schwefelsäure selbst färbt sich nicht. — Citronsäure verhält sich einigermaassen ähnlich, doch ist das Aufschäumen noch bedeutender, das Gas brennt ebenfalls mit blauer Flamme, doch tritt bei längerem Erhitzen Entwickelung von schwefeliger Säure, Bräunung und endlich Schwärzung der Schwefelsäure ein. — Weinsäure verhält sich wie Citronsäure, die Schwärzung tritt aber schneller ein, ebenso die Entwickelung von schwefeliger Säure.

In kaltem Wasser sind alle drei Säuren reichlich löslich, besonders die Wein- und Citronsäure, welche weniger als gleichviel Wasser zur Lösung bedürfen; Oxalsäure bedarf das zehnfache und noch weit mehr das Sauerkleesalz. Die Lösungen schmecken und reagiren stark sauer, sind geruchlos, zeigen gegen metallisches Kupfer, Zucker und Indiglösung ein vollkommen negatives Verhalten, verhindern, mit Ausnahme der Oxalsäure, zu etwas von Eisenchlorid- oder Eisenoxydlösung zugesetzt, die Fällung von Eisenoxyd durch nachherigen Zusatz von Alkali. Speciell können in solcher Lösung die einzelnen Säuren durch essigsaure Kaliflüssigkeit und durch Kalkwasser unterschieden werden.

Oxalsäure- und Weinsäurelösung (1 : 10) zu einer Lösung von essigsaurem Kali (1 : 2) (*Liquor Kali acetici Ph. Germ.* 1872) zugesetzt, rufen beim Umrühren mit einem Glasstabe darin die Bildung eines allmälig sich vermehrenden krystallinischen Niederschlages hervor, und zwar Weinsäure schnell und reichlich, Oxalsäure minder schnell und weniger reichlich. — Citronsäure zeigt keine wahrnehmbare derartige Reaction.

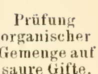
Oxalsäure- und Weinsäurelösung in solcher Menge zu soviel gutem Kalkwasser zugetröpfelt, dass dessen alkalische Reaction noch stark vorwaltend bleibt, veranlassen eine reichliche weisse Trübung, welche bei Weinsäure durch zugesetzte Essigsäure, ebenso durch Salmiaklösung wieder verschwindet, nicht aber wenn sie durch Oxalsäure verursacht wurde. — Citronsäurelösung einem Uebermaasse guten Kalkwassers zugesetzt, bewirkt unmittelbar keine Trübung, diese stellt sich aber bald ein, wenn das alkalische Gemisch bis zum Sieden erhitzt wird.

Essigsäure ist flüssig, von mehr oder weniger stark saurem Geruche, je nach der Concentration, in der Wärme flüchtig, hindert nicht die Fällung von Eisenoxydlösung durch Alkalien, fällt nicht Kalkwasser, weder in der Kälte noch in der Wärme. Deren charakteristische Reaction besteht darin, dass sie nach der Neutralisation mit einem Alkali einer Eisenchlorid- oder schwefelsaurer Eisenoxydlösung zugesetzt, eine durch entstandenes essigsaures Eisenoxyd rothgefärbte Mischung liefert, deren Farbe durch einen Zusatz von Salzsäure wieder aufgehoben wird (ähnlich

verhält sich auch Ameisensäure). Wird ferner etwas von der Säure mit kohlensaurem Natron neutralisirt, die Flüssigkeit dann zur Trockne verdunstet und der trockene Rückstand in etwa sein doppeltes Gewicht einer Mischung aus gleichviel starkem Weingeist und concentrirter Schwefelsäure eingetragen und erwärmt, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, so entwickelt sich der unverkennbare Geruch nach Essigäther (Ameisensäure würde unter gleichen Verhältnissen die Bildung von Ameisenäther veranlassen, dessen Geruch arakähnlich ist und nicht im Geringsten dem des Essigäthers gleicht).

Ermittelung der einen und der andern der vorerwähnten Mineral- und Pflanzensäuren in organischen Gemengen.

A.


Prüfung organischer Gemenge auf saure Gifte.

§ 19. Organische Gemenge, wie z. B. flüssige, halbflüssige und breiige Nahrungsmittel, ausgebrochene Stoffe, Magencontenta, welche eine nicht unerhebliche Quantität freier Säure enthalten, reagiren mehr oder weniger sauer, röthen demnach Lackmuspapier stark und bewirken, wenn etwas davon mit einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali zusammengebracht wird, starkes Aufbrausen, liefern, wenn sie aus einem zweckmässig zusammengesetzten Apparate (Fig. 7) im Chlorcalciumbade (dessen verdampfendes

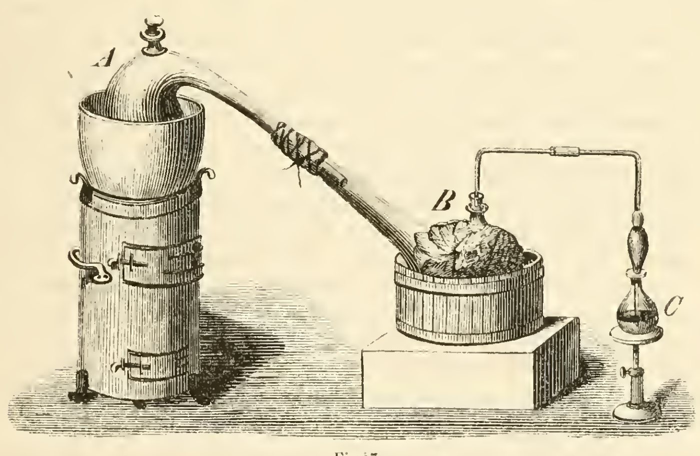


Fig. 7.

Wasser von Zeit zu Zeit durch Nachgiessen von heissem Wasser ersetzt wird) bei einer Temperatur zwischen 100 und 110 ^{0} C. der Destillation bis fast zur Trockene unterworfen werden, ein Destillat, worin bei Vorhandensein

a) von Schwefelsäure: schwefelige Säure enthalten sein wird, welche durch eine klare Lösung von Chlorbaryum in Chlorwasser leicht nachweisbar ist;

b) von Salzsäure: diese Säure sich vorfindet und mittelst Höllensteinlösung erkannt werden kann. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen,

dass, wenn nachträglich eine nicht flüchtige organische Säure (Oxalsäure, Weinsäure, Citronsäure) aufgefunden wird, eine geringe Menge von Salzsäure in dem Destillate auch von einem Gehalte der fraglichen Substanz an einem Chlormetalle (z. B. Kochsalz) herrühren kann, welches durch die organische Säure in der Siedehitze zersetzt wurde;

c) von Salpetersäure: salpetrige Säure enthalten ist, welche mittelst einer frischbereiteten klaren Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul erkannt werden kann (die kleine Vorlage *C* in Fig. 7 enthält eine solche Lösung, deren Färbung im Verlaufe der Operation sogleich auf die Anwesenheit von freier Salpetersäure in dem Prüfungsobjecte hinweisen würde).

Ermittelung der Essigsäure,

Wenn keine der oben beschriebenen Prüfungen zu einem Resultate geführt, der Inhalt der Vorlage aber doch erheblich sauer reagirt, so kann diese Reaction wohl von Essigsäure herrühren. Um diese zu ermitteln, neutralisirt man die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, concentrirt hierauf durch Verdunsten und prüft dann den Rückstand in geeigneter Weise auf Essigsäure (vgl. S. 24).

der Oxal- u. Weinsäure.

§ 20. Die nicht flüchtigen organischen Säuren, wenn, bei Abwesenheit einer flüchtigen Säure, die eine oder die andere der hier in Betracht kommenden vorhanden war, sind in dem Retortenrückstande verblieben. Behufs der näheren Ermittelung wird dieser Rückstand oder, wenn hinreichendes Material vorliegt, eine neue Portion von dem fraglichen sauren Körper nach vorgängigem Verdunsten bis zur Syrupsdicke (wenn nämlich eine geringere Consistenz es erfordert, so z. B. wenn das Prüfungsobject eine Punschessenz wäre, welche dahin geprüft werden soll, ob Citronsäure oder Weinsäure zu deren Bereitung verwandt worden) mit höchst rectificirtem Weingeiste aufgenommen, das Gemisch auf ein Filter gegeben, das Zurückgebliebene einige Male mit gleichem Weingeist ausgesüsst, zu dem Filtrate im Becherglase oder Setzkolben in Weingeist gelöstes essigsaures Kali zugefügt und das Gemisch wohl bedeckt durch 24 Stunden an einem kalten Orte bei Seite gestellt. Bei Vorhandensein von Oxalsäure oder Weinsäure wird nach Verlauf dieser Zeit ein krystallinischer Niederschlag entstanden sein, welcher, wenn von Oxalsäure herrührend, saures oxalsaures Kali, wenn von Weinsäure, saures weinsaures Kali ist. Behufs näherer Ermittelung wird der Niederschlag in einem Filter gesammelt, mit rectificirtem Weingeist ausgesüsst, getrocknet und dann nachstehenden näheren Prüfungen unterworfen.

a) Man erhitzt eine Probe von dem trockenen Niederschlage auf Platinblech über der Weingeistlampe — der oxalsaure Niederschlag verkohlt nicht, sondern hinterlässt einen grau-weissen Rückstand von kohlensaurem Kali; der weinsaure Niederschlag verkohlt und hinterlässt ein Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali.

b) Man übergiesst etwas von dem Niederschlage in einem trockenen Reagircylinder mit einem Uebermaasse von reiner concentrirter Schwefelsäure und erwärmt behutsam über der Weingeistflamme — der oxalsaure Niederschlag wird gelöst und unter Brausen zersetzt, doch bleibt die Schwefelsäure ungefärbt; der weinsaure Niederschlag wird gelöst und die Schwefelsäure geschwärzt.

c) Man löst etwas weniges von dem Niederschlage in heissem Wasser und giebt Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction hinzu — es entsteht eine weisse

Fällung, welche, wenn von Oxalsäure herrührend, durch Essigsäure nicht verschwindet, wohl aber wenn Weinsäure die Ursache war.

d) Man löst den übrigen Antheil von dem Niederschlage in Wasser auf unter tropfenweisem Zusatze von Salmiakgeist, fällt die Flüssigkeit mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, süsst den Bleiniederschlag gut aus, vertheilt ihn dann in Wasser und zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoffgas, welches bis zur vollständigen Ueberführung allen Bleies in Schwefelblei eingeleitet wird, unter öfterem Umschütteln. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit liefert durch Verdunsten Krystalle von Oxalsäure oder Weinsäure.

Ermittelung der Citronsäure.

Hat sich nach Verlauf von 24 Stunden kein krystallinischer Absatz in der weingeistigen Mischung gebildet, wohl aber ein syrupiger, so rührt dieser von Citronsäure her und ist citronsaures Kali. Um dies näher zu constatiren, giesst man die weingeistige Flüssigkeit ab, nimmt den syrupigen Niederschlag mit Wasser auf, fällt etwas von der Lösung mit einer Auflösung von essigsaurem oder salzsaurem Kalk, filtrirt und erhitzt das Filtrat bis zum Kochen — eine hierbei eintretende weisse Trübung beweist die Anwesenheit von Citronsäure. Den grössern Rest von der Auflösung kann man mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd fällen, den gesammelten und wohl ausgesüssten Niederschlag dann durch Schwefelwasserstoff zersetzen und die Flüssigkeit nach Trennung des Schwefelbleies verdunsten lassen — Citronsäure bleibt zurück.

des Sauerkleesalzes.

§ 21. Ist durch die beschriebenen Proceduren keine von den genannten organischen Säuren ermittelt worden, so kann doch noch Oxalsäure im Zustande von S a u e r k l e e s a l z, welches vom Weingeist nicht aufgenommen wird, vorhanden sein. Um dieses festzustellen, wird das ohne Erfolg mit Weingeist behandelte Gemenge zunächst mit heissem destillirten Wasser ausgezogen, der wässerige Auszug filtrirt und mit einer Lösung von essigsaurem Kalk versetzt. Ist hierdurch ein Niederschlag entstanden, so lässt man denselben in dem Setzkolben absetzen, giesst dann die überstehende Flüssigkeit ab, giebt stark verdünnte Essigsäure (sogenannten destillirten Essig) auf den Bodensatz, digerirt eine Zeit lang in der Wärme und giesst nach dem Erkalten das Ganze auf ein Filter. Nach Ablauf aller Flüssigkeit wird der Rückstand im Filter durch wiederholtes Aufgiessen von heissem Wasser ausgesüsst, darauf, nachdem das Filter mit einem Glasstabe durchstochen worden, mittelst der Spritzflasche (Fig. 3 S. 15) in ein Kochpfännchen oder Porcellanschälchen gespült und mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron ausgekocht. Die alkalische Flüssigkeit wird filtrirt, mit verdünnter Essigsäure (conc. Essig) bis zur schwach sauren Reaction versetzt und mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd ausgefällt. Der Niederschlag wird gesammelt, ausgesüsst, darauf in Wasser vertheilt und unter Umrühren Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, bis alles Bleisalz zerlegt ist. Die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit hinterlässt nun beim Verdunsten Krystalle von Kleesäure, wenn Sauerkleesalz vorhanden gewesen war. Zur Bestätigung dieses letztern wird es auch anderseits nicht schwierig sein, in der von oxalsaurem Kalk abfiltrirten Flüssigkeit Kali nachzuweisen. Es erübrigt nur, diese Flüssigkeit zu verdunsten, den Rückstand in einem Schälchen von Eisenblech einzuäschern und nach dem Erkalten mit Wasser auszuziehen. Das Kali findet sich als kohlensaures Kali in der wässerigen Lösung.

B.

Anderweitige Prüfung auf saure Gifte.

§ 22. Bei Prüfung eines organischen Gemenges von stark saurer Reaction auf die Art der darin enthaltenen und die saure Reaction bewirkenden Säure kann auch, mit Umgehung der ersten Destillation, noch ein anderes Verfahren befolgt werden, nachdem man sich durch einen vorläufigen Versuch überzeugt hat, dass das fragliche Gemenge kein Kalksalz enthält. Zu solchem Behufe lässt man einen kleinen Antheil von der Substanz in einem flachen Porcellanschälchen eintrocknen und erhitzt allmälig stärker bis zur vollständigen Verkohlung. Man kocht den kohligen Rückstand successiv mit Wasser und dann mit stark verdünnter Essigsäure (sogenanntem destillirtem Essig) aus und prüft beide abgesonderte Filtrate mit einer Auflösung von Oxalsäure. Tritt in keinem Falle eine Trübung ein, oder ist solche nur unbedeutend, somit die Abwesenheit eines Kalksalzes nachgewiesen, so verfährt man in nachstehender Weise.

Prüfung auf Salpeter-, Salz-, und Essigsäure.

Man giebt einen ausreichenden Antheil von dem fraglichen Gemeng in eine Porcellanschaale, verdünnt, wenn nöthig, mit reinem Wasser, colirt oder filtrirt, fügt dazu mit Wasser zu einer Milch zerriebenen reinen kohlensauren Kalk, bis bei gleichzeitigem Erwärmen und nöthigenfalls unter Zusatz von Kalkwasser die saure Reaction verschwunden, erhitzt endlich die Mischung bis zum Sieden und unterhält dieses eine kurze Weile. Man lässt hierauf, ohne zu filtriren, langsam bis zur Syrupsdicke verdampfen, nimmt den Rückstand mit starkem Weingeiste (absoluter Alkohol des Handels) auf und spült alles in einen Setzkolben ein. Salpetersaurer, salzsaurer und essigsaurer Kalk, wenn die eine oder die andere Säure vorhanden war, gehen hierbei in den Weingeist über; schwefelsaurer, oxalsaurer, wein- und citronsaurer Kalk, wenn, bei Abwesenheit der ersteren Säuren, die eine oder die andere von den letzteren in dem sauren Gemeng enthalten war, bleiben zurück. Man giebt das weingeistige Gemisch auf ein Filter und spült Glas und Filterinhalt wiederholt mit kleinen Portionen von rectificirtem Weingeist nach. Von dem gesammten weingeistigen Filtrate wird zunächst der Weingeist abdestillirt oder, wenn dessen Menge gering, abgedunstet, der Rückstand mit einem Uebermaasse von reiner Phorphorsäure versetzt und die Mischung aus dem Chlorcalciumbade oder innerhalb des Drahtnetzes (vgl. Fig. 2 S. 13) der Destillation unterworfen. Das Destillat wird in einzelnen Antheilen in der beschriebenen Weise (vgl. S. 25 u. 26) auf Salzsäure, Salpetersäure (salpetrige Säure) und Essigsäure (vgl. S. 24) geprüft. Sind diese Prüfungen ohne Erfolg geblieben, so geht man zur Prüfung des vom Weingeiste nicht aufgenommenen, im Filter verbliebenen Rückstandes über. Derselbe wird aus dem durchstochenen Filter mittelst der Spritzflasche in den Setzkolben zurückgespült, noch etwas Wasser hinzugegeben, damit eine Zeit lang in der Wärme digerirt, dann absetzen gelassen. Man filtrirt hierauf etwas von der überstehenden Flüssigkeit ab und prüft einzelne kleine Antheile des Filtrats mit Oxalsäure- und Chlorbaryumlösung. Entsteht in beiden Fällen eine erhebliche Trübung, welche im ersten Falle durch Essigsäure, im zweiten durch Salzsäure nicht verschwindet, so ist in dem wässerigen Auszuge schwefelsaurer Kalk enthalten, und das Prüfungsobject enthielt somit Schwefelsäure. Man filtrirt nun die ganze Flüssigkeit, giesst von Neuem Wasser auf den Rückstand, kocht abermals aus, lässt absetzen und erkalten, filtrirt ab u. s. w. und wiederholt

Prüfung auf Schwefelsäure.

diese Operationen, bis das Filtrat nicht mehr auf Schwefelsäure reagirt. Man lässt die vereinigten wässerigen Auszüge bis auf einen geringen Theil verdunsten, am besten in einem Becherglase, worin man die Flüssigkeit allmälig nachgiesst, und vermischt dann mit dem Volum nach gleichviel höchstrectificirtem Weingeist, wodurch aller schwefelsaure Kalk ausgefällt wird. Man sammelt denselben in einem doppelten Filter, von je gleicher Schwere, süsst mit rectificirtem Weingeist aus, trocknet in gelinder Wärme und wägt. War nun in dem ursprünglichen sauren Gemenge kein schwefelsaurer Kalk enthalten gewesen, so kann das in letzter Instanz gewonnene Kalksalz kaum anders als aus der Einwirkung vorhanden gewesener Schwefelsäure*) auf den kohlensauren Kalk entstanden sein. Um die Menge dieser Schwefelsäure (concentrirte Schwefelsäure) kennen zu lernen, erübrigt es nur, das Gewicht des unterhalb 100° C. getrockneten schwefelsauren Kalks durch 1,755 zu theilen, und hieraus die in der Gesammtmenge des fraglichen Objects enthaltene Säuremenge zu berechnen.

*) Es könnte allerdings auch ein schwefelsaures Salz von saurer Reaction vorhanden gewesen sein, welches durch kohlensauren Kalk auf nassem Wege in der Wärme zersetzt wird, so schwefelsaures Ammon, Alaun, schwefelsaures Eisen- und Chromoxyd, und der gewonnene schwefelsaure Kalk hiervon seinen Ursprung haben. Das eine und das andere dieser Salze würde sich aber schon im Verlaufe der Operation zu erkennen gegeben haben, so schwefelsaures Ammon durch Auftreten von ammoniakalischen Dämpfen während des Kochens der Kalkmischung, schwefelsaures Eisenoxyd durch den röthlichbraunen, schwefelsaures Chromoxyd durch den blaugrünen Niederschlag. Bei Anwesenheit von Alaun oder saurem schwefelsaurem Kali würde in der gypshaltigen Flüssigkeit schwefelsaures Kali sich vorfinden und dieses nach Ausfällung durch essigsauren Baryt, Eindampfen der abfiltrirten Flüssigkeit und Glühen des Rückstandes als kohlensaures Kali in dem Glührückstande sich nachweisen lassen.

Prüfung auf Wein- und Citronsäure.

§ 23. Ist aber die Prüfung auf Schwefelsäure schon von vornherein erfolglos gewesen, gleichwie die vorangegangene Prüfung auf Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure, so ist es nothwendig zur weiteren Untersuchung des durch Weingeist und Wasser erschöpften Rückstandes zu schreiten. Zu diesem Behufe wird derselbe mit stark verdünnter Essigsäure (sogenanntem destillirtem Essig) übergossen, so dass die Mischung auch nach längerer Digestion noch stark sauer reagirt, und längere Zeit in der Wärme digerirt. Man lässt dann absetzen, filtrirt eine kleine Probe von der überstehenden Flüssigkeit ab und prüft das Filtrat mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd. Entsteht hierbei eine reichliche Trübung, so wird die ganze Flüssigkeit abfiltrirt, der Rückstand von Neuem einer gleichen Behandlung unterworfen, abermals absetzen gelassen, abfiltrirt u. s. w., bis das Filtrat auf Bleizuckerlösung kaum noch reagirt. Die essigsauren Flüssigkeiten werden hierauf in einem Setzkolben vereinigt, mit Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag absetzen gelassen, nach Abguss der überstehenden Flüssigkeit durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser u. s. w. gut ausgewaschen, endlich in Wasser vertheilt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten entweder Weinsäure oder Citronsäure, was leicht mittelst Kalkwassers und mittelst einer Auflösung von essigsaurem Kali festgestellt werden kann (vgl. S. 24).

Hat die Prüfung mit essigsaurem Bleioxyd keinen Erfolg gehabt, so erübrigt es noch, den Rückstand von der Behandlung mit verdünnter Essig-

Prüfung auf Oxalsäure.

säure auf oxalsauren Kalk zu untersuchen. Man digerirt zu diesem Behufe diesen Rückstand mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt worden, filtrirt nach einiger Zeit ab und versetzt einen Antheil von diesem Filtrate mit einer Auflösung von essigsaurem Natron — entsteht hierdurch allmälig eine weisse Trübung, welche bei tropfenweisem Zusatze von Salzsäure verschwindet, durch erneuerten Zusatz von aufgelöstem essigsauren Natron aber bald oder nach kurzer Weile wieder erscheint, so kann es kaum etwas anderes sein als oxalsaurer Kalk. Um es unzweifelhaft zu constatiren, wird der gesammte salzsaure Auszug abfiltrirt, das Filtrat mit essigsaurem Natron ausgefällt, der Niederschlag nach längerer Zeit in einem doppelten Filter, von je gleicher Schwere, gesammelt, mit Wasser ausgesüsst, getrocknet und gewogen. Der Niederschlag erweist sich dadurch als oxalsaurer Kalk, dass er in verdünnter Essigsäure unlöslich ist, beim Glühen aber ohne erhebliche Schwärzung in kohlensauren Kalk übergeht, welcher nun von derselben Essigsäure unter Brausen aufgenommen wird. — Will man die Oxalsäure daraus isoliren, so kocht man den Niederschlag mit einer Lösung von kohlensaurem Natron aus und verfährt mit der abfiltrirten alkalischen Abkochung wie S. 27 bereits angegeben.

Prüfung von Holzfaser u. Geweben auf freie Mineralsäuren.

§ 21. Wenn die Untersuchung lediglich auf eine Mineralsäure gerichtet und das Prüfungsobject ein fester Körper ist, z. B. Holztheile, Theile von einem Fussboden oder von Kleidungsstücken und dergleichen, welche irgend wie mit der fraglichen Substanz, wovon möglicher Weise nichts mehr vorhanden ist, in Berührung gekommen sind, so digerire man dasselbe in einem Kölbchen zunächst mit wenig reinem Wasser in gelinder Wärme und prüfe die Flüssigkeit mit Lackmuspapier. Wenn eine Röthung eintritt, so filtrire man das Ganze ab, vertheile zunächst behufs vorläufiger Prüfung einzelne Tropfen von dem Filtrate auf drei kleine Uhrgläser und giebt mittelst eines Glasstabes zu der einen Probe, behufs Prüfung auf Schwefelsäure, einen Tropfen Chlorbaryumlösung, zu der andern, behufs Prüfung auf Salzsäure, einen Tropfen Höllensteinlösung, zu der dritten endlich, behufs Prüfung auf Salpetersäure, ein Körnchen krystallinischen schwefelsauren Eisenoxyduls und einen Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure. Den übrigen Theil des sauren Filtrats giebt man in einen kleinen Destillirkolben mit concavem Boden und unterwirft denselben über der Weingeistlampe mit untergelegtem Drahtnetze (Fig. 8) der Destillation bis zur beginnenden Verkohlung, wobei man wohl darauf achtet, dass das Dampfabführungsrohr während der ganzen Dauer der Destillation ausserhalb des flüssigen Inhalts des Recipienten, worin von Anfang an ein wenig Wasser enthalten ist, ausmünde. Nach vollendeter Destillation nimmt man den Recipienten behutsam hinweg und prüft den Inhalt portionweise mit einer klaren Lösung von Chlorbaryum in Chlorwasser auf schwefelige Säure, mit einem Tropfen Höllensteinlösung auf Salzsäure, mit krystallinischem schwefelsaurem Eisenoxydul und, wenn nöthig, unter nachträglichem behutsamem Hinzufügen von reiner concentrirter Schwefelsäure auf Salpetersäure.

Hat sich jedoch keine saure Reaction des wässerigen Auszugs ergeben, so gebe man dazu etwas reine gebrannte Magnesia, giesse auf den in dem Kölbchen zurückgebliebenen Gegenstand zurück und erhitze durch 10—15 Minuten bis zum Kochen. Die Abkochung wird filtrirt, das Filtrat in einem

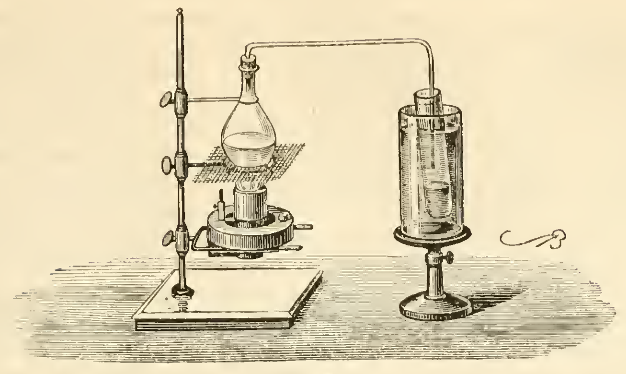


Fig. 8.

Becherglase bei mässiger Wärme bis auf einen kleinen Rückstand eingeengt und dieser in kleinen Antheilen in der oben beschriebenen Weise auf Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure geprüft.

Prüfung von Auswurfstoffen.

§ 25. Steht von vornherein die Vergiftung durch ein saures Gift ausser Zweifel, und sind dem Beschädigten in Folge dessen neutralisirende Gegenmittel (Magnesia, kohlensaurer Kalk) gereicht worden, und liegen behufs der Constatirung der Art der Säure nur Auswurfstoffe vor, welche keine saure Reaction mehr darbieten, so behandele man dieselben zunächst mit höchst rectificirtem Weingeist, lasse absetzen, filtrire den Weingeist ab, lasse verdunsten, unterwerfe den hierbei gewonnenen Rückstand mit einem Zusatze von offic. reiner Phosphorsäure der Destillation aus dem Chlorcalciumbade und prüfe das Destillat mit Höllensteinlösung auf Salzsäure, mit schwefelsaurem Eisenoxydul auf Salpetersäure (salpetrige Säure). — Hat diese Procedur zu keinem Resultate geführt, so erübrigt es noch, den vom Weingeist nicht aufgenommenen Antheil des Prüfungsobjects mit Wasser auszukochen, nach dem Erkalten zu filtriren und das Filtrat nach vorgängiger Ansäuerung mit reiner Salzsäure mit Clorbaryumlösung zu versetzen, wodurch bei Vorhandensein eines Schwefelsäuresalzes eine reichliche weisse Trübung und Fällung eintritt. — Ist endlich auch diese letztere Prüfung ohne Erfolg geblieben, so kann nöthigenfalls der Rückstand nach der Behandlung mit Wasser noch einer weiteren Prüfung auf Oxalsäure und Weinsäure (unter steter Voraussetzung eines vorangegangenen Gebrauchs von neutralisirenden erdigen Mitteln) unterworfen werden. Zu diesem Behufe wird dieser Rückstand mit einer angemessenen Menge von einer stark verdünnten Lösung von reinem kohlensaurem Kali ausgekocht, die Abkochung nach dem Erkalten filtrirt, das Filtrat mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt und hierauf durch Abdunsten im Wasserbade concentrirt. Die erkaltete concentrirte Flüssigkeit wird, wenn nöthig, filtrirt, darauf mit mässig verdünnter Essigsäure (sogenanntem concentrirtem Essig) bis zur stark sauren Reaction versetzt und die Mischung nun durch 24 Stunden bei Seite gestellt. Hat sich nach Verlauf dieser Zeit ein krystallinischer Niederschlag gebildet, so kann derselbe entweder aus saurem oxalsaurem oder saurem weinsaurem Kali bestehen und wird nach dieser Richtung hin einer weiteren speciellen Prüfung unterzogen (vgl. S. 26).

§ 26. Anhangsweise soll im Nachstehenden noch der Kohlensäure, des zu dieser in naher Beziehung stehenden Kohlenoxydgases, der Kohlenstickstoffsäure (gewöhnlich Pikrinsäure genannt) und der Phenyl- oder Carbolsäure nähere Erwähnung geschehen, da diese Substanzen in Betreff theils des Vorkommens, theils der Entstehungsweise, und, was die beiden letzteren anlangt, der technischen und arzneilichen Verwendung ebenfalls Vergiftungsvorgänge veranlassen, somit auch als Gegenstände gerichtlich-chemischer Forschung auftreten können.

Kohlensäure als Gift.

1) Die Kohlensäure ist an und für sich kein Gift, denn sie macht einen wesentlichen Bestandtheil aller moussirenden Getränke und Mischungen aus, verleiht auch dem Trinkwasser wesentlich die erfrischende Wirksamkeit, und fehlt, als stetiges Product des Athmens der Menschen und Thiere, der Verbrennungs- und Verwesungsprocesse in der freien atmosphärischen Luft niemals. Die Mengen, in welcher sie sich normaler Weise in dieser letztern findet, schwankt zwischen 0,04 und 0,07 Vol. proc. Vermehrt sich jedoch der Gehalt der atmosphärischen Luft an Kohlensäuregas in Folge besonderer Verhältnisse bis zu 1 Proc. und darüber hinaus, so werden dadurch die Consequenzen des Athmungsprocesses wesentlich alterirt, so dass ein dauernder Aufenthalt innerhalb mit solcher Luft erfüllter Räume zunehmende Athmungsbeschwerden, welche bei einem Gehalt über 10 Proc. bis zu plötzlicher Erstickung sich steigern können, hervorruft. Solche abnorme Zunahme des Kohlensäuregehalts der Luft findet statt in schlecht ventilirten Räumen, innerhalb welcher viele Menschen versammelt sind (so z. B. in besetzten Schullokalen, Hörsälen, Kasernen, Versammlungs- und Arbeitszimmern, Gefängnissstätten, Schiffsräumen) und noch mehr, wenn innerhalb dieser Räume behufs der Erleuchtung gleichzeitig eine Verbrennung von Leuchtstoffen vor sich geht; ferner in Räumen, wo geistige Gährungsprocesse (z. B. Ueberführung der Bierwürze in Bier, der Branntweinmaische in weingahre Maische, des Trauben- und Aepfelmostes in Wein) unterhalten werden, oder vegetabilische Keimungsprocesse (z. B. bei der Malzfabrication) und Verwesungsprocesse (so in durch längere Zeit von der äussern Luft abgeschlossenen Kellern und Souterrains) stattfinden; endlich in Räumen, welche mit unterirdischen Kohlensäuregasquellen in Verbindung stehen (Brunnenschachte, verlassene Bergwerke, Höhlen, Grotten). In der Bergmannssprache werden Kohlensäuregasanhäufungen der letzten Art als stickende, schlechte und auch saure Wetter bezeichnet. *)

Das Vorhandensein sehr kohlensäurereicher, daher das Leben gefährdender Luft innerhalb begränzter Räume giebt sich schon dadurch zu erkennen, dass eine brennende Kerze beim Einbringen in solchen Raum sehr bald verlöscht. Es ist daher eine unerlässliche Vorsicht, vor dem Eintritte oder Hinabsteigen in verdächtige Räume der Art, die Beschaffenheit der darin enthaltenen Luft durch das Einführen oder Hinablassen eines brennenden Körpers nach dieser Richtung hin zu prüfen, vorausgesetzt die Abwesenheit jeden brennenbaren Gases oder Dampfes (Grubengas, Leuchtgas, Aetherdampf, Petroleumdampf u. s. w.), worüber die obwaltenden Verhältnisse leicht Aufschluss geben. Durch einfache Lüftung können kohlensäurereiche Lufträume nur sehr langsam oder wohl auch gar nicht verbessert werden, weil das Kohlensäuregas, als weit specifisch schwerer, als die atmosphärische Luft, nur sehr langsam in die Höhe aufsteigt, es

sei denn, dass man auf irgend eine Weise einen zweckmässigen Luftzug veranlasse, so z. B. durch Eingiessen einer grossen Menge heissen Wassers, wo solche zu Gebote steht. Der heisse Dampf erwärmt die Luftsäule und bewirkt ein Aufsteigen derselben, während kalte reine Luft von oben her an die Stelle tritt. Sehr wirksam ist dagegen das Einführen oder Einstreuen von staubigem gelöschtem Kalk, oder, wo dies nicht geschehen kann, z. B. in Brunnen, das Hinablassen von grossen mit Salmiakgeist getränkten Schwämmen oder Tüchern, oder von fischnetzförmig ausgespannten groben Tüchern (Hadern) welche vorher in dünne Kalkmilch getaucht worden.

Beseitigung des Kohlensäuregases

Auf Grund der Erfahrung von de Saussure, dass frisch ausgeglühete Holzkohlen ihr 25faches Volum Kohlensäuregas absorbiren, hat Prof. Hubbard zu New-York zur Reinigung der Brunnen von schädlichen Luftarten die Anwendung solcher Kohle vorgeschlagen. Bei den Versuchen, die er anstellte, liess er in einen Brunnen, worin das Vorhandensein einer grossen Menge Kohlensäuregases zuvor ermittelt worden war, einen mit angezündeten Kohlen gefüllten Kessel hinab. Nach zwei Stunden wurde der Kessel heraufgezogen und die verlöschten Kohlen von Neuem zum Glühen gebracht. Nach zweimaligem Hinablassen war der Brunnen, der 9 Fuss hoch Kohlensäuregas enthielt, gereinigt.

In Fällen, wo die genannten Mittel nicht anwendbar sind und Gefahr im Verzug ist, so wenn Verunglückten schnelle Hülfe gebracht werden soll, sei es nun in tiefen Brunnenschachten oder an Orten, wo eine Explosion von schlagenden Wettern (Gemenge aus leichtem Kohlenwasserstoffgas oder Grubengas und atmosphärischer Luft) stattgefunden hat und die Luft in Folge dieser Verbrennung so reich an Kohlensäuregas sein kann, dass sie dadurch irrespirabel geworden, kann man sich des von Graham angegebenen Sicherheitskissens bedienen, welches in einem mit einer Mischung aus gleichen Theilen gelöschtem Kalk und grobem Glaubersalzkrystallpulver gefüllten zolldicken Kissen besteht. Dieses wird vor der Oeffnung des Mundes und der Nase so befestigt, dass die Luft bei dem Einathmen durch dasselbe hindurch streichen muss und dadurch entkohlensäuert wird.

---

* Matte oder auch stockende Wetter nennt der Bergmann eine Luft, welche arm an Sauerstoffgas, dagegen reich an Stickstoffgas ist, gleichzeitig aber auch reich an Kohlensäuregas sein kann, wenn die Armuth an Sauerstoffgas Folge eines vegetabilischen Verwesungsprocesses ist, arm dagegen, wenn die Sauerstoffabsorption durch mineralische Stoffe (Eisenoxydulverbindungen, Schwefelmetalle) statt gefunden. Die relative Sauerstoffarmuth kann aber auch daher kommen, dass in den betreffenden Räumen Stickstoffgasquellen ausmünden, wodurch die sauerstoffhaltige Luft allmälig verdrängt wird, wenn nämlich die Communication nach aussen nicht vollkommen abgesperrt ist. Das Vorhandensein einer solchen Luft giebt sich durch ihr Verhalten gegen brennende und lebende Körper zu erkennen. Eine Lichtflamme, welche wegen noch nicht ganz verschwundenen Sauerstoffs in derselben nicht sogleich verlöscht, wird dunkler, röther und kleiner; ein Mensch, welcher darin eine Zeit lang athmet, fühlt sich matt, heiss, schwindlig, beklemmt und schwitzt ungewöhnlich stark. Durch alkalische Mittel kann solche schlechte Luft nicht beseitigt werden, wohl aber durch Lüftung nach oben, wenn solche ausführbar, da das Stickstoffgas als specifisch leichter aufsteigt und bald durch schwere sauerstoffreiche Luft ersetzt wird.

Matte Wetter.

Schlagende oder auch feuerige Wetter (feueriger Schwaden) wird ein entzündliches Gemeng aus atmosphärischer Luft und leichtem Kohlenwasserstoffgas (Grubengas, Sumpfgas) genannt. Dieses Gas (quantitativ entsprechend den stöchiometrischen Verhältnissen $2C = 12 + 4H = 4$ zusammengesetzt und rationell auch als Methylhydrür $= H, C^2H^3 = 16$ aufgefasst, vgl. *Chem. Apothekerb.* 1867. S. 265) kommt besonders in Steinkohlenflötzen vor und zwar in einem sehr zusammengepressten Zustande in den Klüften derselben eingeschlossen. Beim Aufbrechen dieser Klüfte strömt das Gas mit Heftigkeit aus, um sich mit der atmosphärischen Luft in dem Raume in Gleichgewicht zu setzen. An und für sich ist das Gas nicht giftig, wenn es sich aber innerhalb des begrenzten Raumes bis zu einem gewissen Grade mit atmosphärischer Luft vermengt hat (1 : 7 dem Volum nach), so entzündet sich das Gemeng an der Lampe des Arbeiters

Schlagende Wetter.

Schutzmittel gegen schlagende Wetter.

und es entstehen Explosionen, welche in ihren Folgen äusserst furchtbar sind, indem die aus der plötzlichen Verbrennung resultirenden Producte, Kohlensäuregas und Wasserdampf, und ebenso das verbleibende Stickstoffgas durch die auftretende Hitze eine so plötzliche und gewaltige Ausdehnung erleiden, dass alle im Wege stehende Körper mit furchtbarer Kraft niedergeworfen oder emporgeschleudert werden. Ausserdem ist auch die verbleibende Luft, wie bereits oben erwähnt, in Folge Reichthums an Kohlensäuregas und verringerten Sauerstoffgases zur Unterhaltung des Athmens untauglich, und wer dem Tode durch Zerschmetterung entgangen, verfällt dem Erstickungstode. Der berühmte englische Naturforscher Humphry Davy hat in seiner Sicherheitslampe, welche in Folge der Zeit mannigfaltige Veränderung erfahren, aber trotzdem sich nicht immer als unfehlbar erwiesen, dem Bergmann einigermaassen eine Schutzwehr gegen diese gefährliche Erscheinung gegeben. — Ein ähnliches Gas, wie das eben erwähnte, häuft sich zuweilen in den Räumen an, durch welche Leuchtgas führende Leitungsröhren, welche entweder schadhaft geworden, oder zufällig unverschlossen geblieben sind, gehen, und kann ähnliche Gefahr veranlassen. Da sich dieses Gas schon durch einen widrigen Geruch verräth, so ist es bei einiger Vorsicht leicht, eine solche drohende Gefahr zu erkennen und sie durch Lüften der Räume (selbstverständlich nachdem die Hauptleitung abgesperrt worden) zu beseitigen; denn da das Gas specifisch leichter ist als atmosphärische Luft, so entweicht es bald nach aussen. Ist man ja genöthigt, sich mit Licht in einen solchen verdächtigen Raum zu begeben, so unternehme man dieses jedenfalls nur mit Anwendung der Sicherheitslampe.

Quantitative Bestimmung des Gehalts der Luft an Kohlensäure.

Wenn es die Aufgabe ist, die Menge der Kohlensäure in der Luft, gleichviel ob gross oder gering, quantitativ festzustellen, so kann solche Feststellung auf verschiedene Weise geschehen, nämlich:

a) Man lasst unter Benutzung eines sogenannten Aspirators von genau bekannter Capacität ein bestimmtes Volum (2—3000 C. C.) von der fraglichen Luft langsam durch eine klare Lösung von Chlorbaryum in verdünntem Salmiakgeist strömen, sammelt schliesslich den abgeschiedenen kohlensauren Baryt in einem vorher genässten Filter und süsst das Gefäss, Filter nebst Inhalt mit heissem destillirtem Wasser sorgfältig aus. Man giebt hierauf etwas mit reiner Salzsäure angesäuertes Wasser in das Gefäss, worin die Entkohlensäuerung der Luft vorgenommen worden ist, um den an den Wandungen haftenden kohlensauren Baryt zu lösen, giebt endlich die saure Flüssigkeit behutsam auf das Filter, worin man den kohlensauren Baryt gesammelt hat, und giesst das Filtrat wiederholt zurück bis aller Filterinhalt gelöst ist. Man süsst hierauf Gefäss und Filter mit reinem Wasser vollkommen aus, erwärmt das Filtrat, fällt den aufgelösten Baryt mit verdünnter Schwefelsäure als schwefelsauren Baryt aus, sammelt diesen in einem vorher benässten Filter, süsst vollständig aus, trocknet, glüht und wägt. 100 Gewichstheile schwefelsaurer Baryt sind = $18^1/_2$ Gewichtstheile Kohlensäure und 1977 Milligramm der letztern entsprechen sehr nahe 1000 C. C. Kohlensäuregas bei 0^0 und 760^{mm} Barometerstand.

b) Man leitet mit Hülfe eines Aspirators von bekannter Capacität ein bestimmtes Luftvolum zunächst durch conc. reine Schwefelsäure, um alle Feuchtigkeit zu entfernen, darauf langsam durch einen gewogenen, conc. Aetzkalilösung (1 Kalihydrat auf 2 Wasser) enthaltenden Liebig'schen Kugelapparat und wägt letzteren dann von Neuem. Das Mehrgewicht ergiebt die Menge der zurückgehaltenen Kohlensäure. — Zur Austrocknung der Luft können, anstatt conc. Schwefelsäure, auch mit solcher getränkte Bimssteinstücke von Erbsengrösse benutzt werden, und zur Absorption der Kohlensäure, anstatt Kalilösung, gekörnter Natronkalk oder auch Bimssteinstücke, welche mit conc. Kalilösung befeuchtet und dann wieder scharf ausgetrocknet worden.

Bestimmung des Kohlensäuregases nach Pettenkofer.

c) Eine weitere bei Vorhandensein und richtiger Beschaffenheit der nöthigen Reagentien sehr genaue Resultate liefernde und schnell auszuführende Methode ist diejenige, welche M. Pettenkofer bei Ausführung seiner klassischen Arbeit über Respiration in Anwendung genommen und beschrieben (vgl. *Ann. d. Ch. u. Pharm. Suppl.* Bd. 2, S. 23 u. ff. und *Zeitschrift für anal. Chemie* 1. S. 492 u. ff.). Eine trockene Flasche mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel und von bekannter Capacität (etwa 5—6 Liter) wird mittelst eines Blasebalgs, dessen Spitze durch ein bis auf den Boden der Flasche reichendes Glasrohr verlängert ist, mit der zu untersuchenden Luft gefüllt, darauf ein abgemessenes Volum (45 C. C.) Barytwasser*) von bekannter Concentration hinzugegeben. Die verschlossene Flasche wird nun behutsam geschwenkt, so dass das Barytwasser sich auf den Wandungen ausbreitet. Nach etwa 1/2 Stunde ist die Kohlensäure vollständig absorbirt. Man giesst jetzt das trübe Barytwasser in einen Cylinder, lässt es bei gutem Verschluss sich klären, nimmt 30 C. C. der klaren Flüssigkeit mit einer Pipette heraus, neutralisirt mit titrirter Oxalsäurelösung**), multiplicirt das verbrauchte Volum von dieser letztern mit 1,5 (weil man doch von den ursprünglichen 45 C. C. nur 30 zu diesem Versuche genommen hat), zieht die so gefundene Zahl von der bei Titrirung von 45 C. C. des frischen Barytwassers erhaltenen ab und erfährt aus der Differenz die Menge des in kohlensauren Baryt übergangenen Baryts, folglich die Menge der Kohlensäure.

*) Der zur Darstellung des Barytwassers zu verwendende Aetzbaryt darf keine Spur Aetzkali oder Aetznatron enthalten; die geringsten Mengen davon machen bei Gegenwart von kohlensaurem Baryt die Titrirung unmöglich, da sich die neutralen oxalsauren Alkalien mit dem kohlensauren Baryt, welcher in der nicht filtrirten Flüssigkeit immer vorhanden, umsetzen. — Um aber ein Barytwasser auf Aetzkali oder Aetznatron zu prüfen, ermittelt man den Gehalt desselben an einer völlig klaren Probe, dann an einer zweiten, der man etwas gefällten reinen kohlensauren Baryt zugesetzt hat. Erfordert die zweite Probe mehr Oxalsäure als die erste, so ist ätzendes Alkali vorhanden.

Zur Absorption grösserer Kohlensäuremengen, so wenn die Luft bei einer vorläufigen Prüfung sich ganz ungewöhnlich reich an Kohlensäure ergeben, stellt man sich ein Barytwasser dar, welches im Liter 21 Gramm alkalifreies krystallisirtes Barythydrat enthält, — zur Absorption geringerer Kohlensäuremengen benutzt man ein schwächeres im Liter nur etwa 7 Gramm krystallisirtes Barythydrat enthaltendes. Von dem ersteren entspricht 1 C. C. etwa 3 Milligramm Kohlensäure, von der schwächern 1 Milligramm.

**) Die zur Titrirung des Barytwassers dienende Oxalsäurelösung enthält im Liter 2,8636 Gramm reine krystallisirte Oxalsäure und es entspricht somit 1 C. C. derselben 1 Milligramm Kohlensäure. Weiss man daher die Zahl der C. C. Oxalsäurelösung, welche zum Neutralisiren eines Barytwassers erforderlich sind, so weiss man auch, wie viele Milligramme Kohlensäure man dazu nöthig gehabt hätte. — Behufs der Feststellung dieser Beziehung zwischen Barytwasser und Oxalsäurelösung bringt man 30 C. C. des ersteren in ein Glaskölbchen, lässt aus einer Bürette die Oxalsäurelösung allmälig zufliessen, schüttelt dabei von Zeit zu Zeit, nachdem man die Mündung des Kölbchens mit dem Daumen verschlossen hat, und fährt so fort, bis ein mittelst eines Glasstabes herausgenommener Tropfen auf Curcumapapier keinen bräunlichen Rand mehr entstehen lässt. Das Curcumapapier wird mit Anwendung von kalkfreiem ungeleimten schwedischen Filtrirpapier und aus säurefreiem Weingeist dargestellter Curcumatinctur bereitet, in einem dunklen Raume getrocknet und gegen Licht geschützt aufbewahrt. Es sei citrongelb.

Kohlendunst als Gift.

2) **Kohlenoxydgas.** Mit dem Namen **Kohlendunst** (zuweilen auch **Kohlengas**) wird gewöhnlich das Gasgemenge bezeichnet, welches beim Verbrennen von kohligen Heitzmaterialien innerhalb begrenzter Räume

Kohlenoxydgas, dessen Entstehung

bei unzureichendem Luftzuge, sei es nun in Folge zu frühen Schliessens der Ofenklappen oder vorhandener Risse in den Ofenwänden oder Abzugsröhren, bei Gegenwart noch unverbrannten Heitzmaterials, ebenso beim Verbrennen von Kohlen in Windöfen und offenen Kohlenbecken, ebenfalls bei mehr oder weniger gehemmtem Luftzufluss, auftritt und der Luft der Räume, innerhalb welcher es sich verbreitet, sich beimischt. Auch die bei vielen metallurgischen Reductionsprocessen entweichenden Ofengase gehören dahin. Es ist ein Gemeng aus Kohlenoxydgas, Kohlensäuregas, Kohlenwasserstoffgas und brenzlichen Producte, unter Umständen wohl auch Spuren von Cyangas (vgl. § 103) enthaltend. Die brenzlichen Beimengungen, welche aber nur bei Verwendung unverkohlten oder unvollständig verkohlten Brennmaterials auftreten, bedingen den rauchähnlichen Geruch, welchen gewöhnlich die Luft von mit solchem Kohlendunst inficirten Räumen darbietet; das an und für sich geruchlose Kohlenoxydgas, und noch mehr das Cyangas, wenn vorhanden, bedingt aber wesentlich die nachtheilige Wirkung solcher Luft auf die Bewohner der bezüglichen Gemächer, welche Wirkung sich zunächst durch Schwindel, Erbrechen, Betäubung und Ohnmacht kund giebt und endlich den Tod veranlasst, wenn die davon betroffenen Personen nicht sehr bald in die frische Luft gebracht werden und ärztliche Hülfe in Anspruch genommen wird. Schon der Gehalt von 1/4 Prc. Kohlenoxydgas in der Luft ertheilt letzterer die erwähnten schädlichen Wirkungen, und auch bei einem noch viel geringerem Gehalte kann bei dauerndem Aufenthalte in mit solcher Luft angefülltem Raume die Gesundheit in erheblicher Weise gefährdet werden. Dahin gehören auch solche Gemächer, welche durch bis zum Glühen erhitzte eiserne Oefen geheitzt sind, indem erfahrungsgemäss rothglühende Wandungen von Gusseisen nicht allein für Kohlenoxydgas durchlassend sind, sondern auch dessen Erzeugung auf Kosten des eigenen Kohlenstoffs und der äusseren Luft begünstigen (vgl. Dingler's Journ. B. 188 S. 136 und B. 193 S. 201 u. ff.).

und Vorkommen im Leuchtgas u. in Meilerkohlen.

Auch die giftige Wirkung eingeathmeten Leuchtgases und ebenso der Zimmerluft, innerhalb welcher solches Gas ausgeströmt ist, beruht hauptsächlich in dem Gehalt dieses Gases an Kohlenoxydgas, welcher bei Steinkohlengas wohl 10 Proc., bei Holzgas noch weit mehr betragen kann. — Endlich ist auch noch zu erwähnen, dass die Meiler-Holzkohlen stets eine nicht unbeträchtliche Menge Kohlenoxydgas absorbirt enthalten, und dass die Absorptionskraft der Holzkohle für dieses Gas so gross ist, dass selbst bei sehr langem Liegen an der Luft das Kohlenoxydgas aus der Kohle nicht verdrängt wird. Hierdurch können aber unter gewissen Umständen grosse Gefahren für das Leben von Menschen und Thieren herbeigeführt werden. Liegen z. B. die Kohlen in Kellern, und tritt Wasser hinzu (bei Ueberschwemmungen), so wird dadurch das Gas zum grossen Theile ausgetrieben und kann die in den obern Räumen des Hauses Wohnenden vergiften. Es sind auch schon Fälle vorgekommen, wo das Schlafen auf frischen Holzkohlen oder in der Nähe derselben den Tod herbeigeführt hat. Selbstverständlich ist daher auch das Verbrennen von Kohlen in offenen Oefen unter wiederholtem Nachlegen frischer todter Kohlen, um Räume zu erwärmen, Plätteisen zu erhitzen, Metallarbeiten auszuführen u. s. w., nicht minder gesundheitsschädlich (vgl. *H. Vohl* in *Archiv d. Pharm.* B. 145 S. 193).

Das reine Kohlenoxydgas, wie es durch Behandlung von Ameisensäure, Oxalsäure (vgl. S. 24), ebenso auch von gelbem Blutlaugensalz mit conc. Schwefelsäure nach Entfernung aller Nebenproducte gewonnen wird (vgl. Chem. Apothekerb. 1867 S. 176), ist farblos und, wie bereits erwähnt, auch geruchlos, bei gleichem Volum wenig leichter als atmo-

sphärische Luft, entzündlich und verbrennt mit bläulicher Flamme zu Kohlensäuregas, dessen Volum gleich ist dem Volum des Kohlenoxydgases vor der Verbrennung. Es wird von Wasser, sowohl reinem als auch saurem und alkalischem, nur in sehr geringer Menge aufgenommen (100 Volume reines Wasser nehmen bei 0° 3,287 Vol. davon auf, Weingeist nimmt wohl 6 Mal mehr auf), dagegen sehr reichlich von concentrirten ammoniakalischen und auch sauren Lösungen von Kupferoxydulsalzen, ebenso auch von einer concentrirten Lösung von Kupferchlorür in rauchender Salzsäure (m. vgl. hierüber: R. Bunsen, Gasometrische Methoden S. 100 u. ff.). — Lässt man Kohlenoxydgas langsam durch eine Lösung von Palladiumchlorür, welche bis zur Farbe alten Rheinweins verdünnt ist, strömen, so entsteht in letzterer allmälig ein schwarzer Niederschlag von metallischem Palladium. Man hat von dieser Reaction Anwendung gemacht, um die Gegenwart des genannten schädlichen Gases in Zimmerluft zu erkennen, indem man zu diesem Zwecke die fragliche Luft mit Hülfe eines Aspirators langsam durch die Palladiumchlorürlösung strömen lässt, nachdem man, wegen möglicher Anwesenheit von Ammoniak und Schwefelwasserstoff in der fraglichen Luft, letztere zuvor durch eine verdünnte Lösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd (sogenanntes Bleiwasser) hat streichen lassen. Sauerstoffgas, Stickstoffgas und Kohlensäuregas sind ohne Wirkung auf die Palladiumlösung.

Eigenthümlichkeiten des reinen Kohlenoxydgases.

Das Blut von durch kohlenoxydgashaltige Luft Vergifteten bietet mehrere wesentliche Abweichungen vom normalen Blute dar. Es ist stets hellroth und dünnflüssig, auch verschwindet diese Färbung nicht durch Hindurchleiten von Kohlensäuregas und erhält sich oft durch mehrere Tage. — Durch Erwärmen im Wasserbade coagulirt es gleich dem gewöhnlichen Venenblut, aber mit dem Unterschiede, dass dessen Coagulum ziegelroth erscheint, während das Coagulum des gewöhnlichen Bluts ein graubraunes Ansehen darbietet. — Mit dem gleichen bis doppelten Volum Natronlauge (specif. Gew. = 1,3) bildet kohlenoxydgashaltiges Blut eine festgeronnene rothe Masse, die, auf eine Porcellanplatte gestrichen, zinnoberroth erscheint, auf Zusatz von Chlorcalciumlösung carminroth wird. Gewöhnliches Blut bildet unter denselben Verhältnissen eine schwarze schleimige Masse, welche in dünner Schicht auf Porcellan gestrichen, graubraun sich zeigt, durch Zusatz von Chlorcalcium schmutzigbraun wird. — Ein Gemeng von 2½ Theilen Chlorcalciumlösung (1 Theil des Salzes auf 3 Theile Wasser) und 2 Theile obiger Natronlauge mit Kohlenoxydblut verrieben, bringt eine schöne carminrothe Färbung hervor, während gewöhnliches Blut unter denselben Verhältnissen eine hellbraune bis braunrothe Färbung annimmt, die in den meisten Fällen einen grünlichen Schimmer zeigt. — Chlorcalcium allein erzeugt mit reinem defibrinirtem Blute eine schmutzigbraune Färbung, mit kohlenoxydgashaltigem Blute eine sehr schöne, der Carminröthe nahestehende Farbe. Selbst bei einem sieben Tage alten Blute trat dieser Unterschied sehr deutlich hervor, während beim Zusatze der Natronlauge in diesem Falle nur am Schaume des Blutes ein Unterschied bemerkbar wurde. — Chlorammonium macht das reine Blut dunkelkirschroth, das Kohlenoxydblut hellroth. Aehnlich wirkt Chlornatrium. — Quecksilberchlorid bringt in reinem Blute eine schmutzigrothe, im Kohlenoxydblute eine pfirsichrothe Farbe hervor.

Eigenthümlichkeiten kohlenoxydhaltigen Blutes.

H. Eulenberg, welcher die eben beschriebenen Reactionen kohlenoxydgashaltigen Bluts kennen gelehrt, hat auch gemeinschaftlich mit Dr. Richter Versuche angestellt, welche dahin zielten, festzustellen, in wiefern das oben bemerkte Verhalten des Kohlenoxydgases gegen Palladiumchlorürlösung in gewissen gerichtsärztlichen Fällen zur Nachweisung von Kohlenoxydgas im Blute von vermeintlich durch Einathmen kohlenoxydgashaltiger Luft Vergifteten benutzt werden könne. Mit Kohlenoxydgas imprägnirtes Blut wurde in einen Glaskolben gebracht, letzterer einerseits mittelst einer Glasröhre und eines Kautschukrohres mit einer 15 Liter Wasser fassenden Flasche, welche mit reinem Sauerstoffgas angefüllt und einem bis auf den Boden reichenden Trichter von

Erkennung von Kohlenoxydgas im Blute.

Glas versehen war, verbunden, andererseits mit einem Kolben, welcher die Palladiumchlorürlösung enthielt, in Verbindung gesetzt. Nachdem das Durchtreiben des Sauerstoffgases durch das Blut mittelst Zufliessens von Wasser in den Gasbehälter längere Zeit fortgesetzt worden, zeigten sich auf der Palladiumchlorürlösung schwach-glänzende Plättchen; ein Beweis, dass das übergetriebene und aus dem Blute geschiedene Kohlenoxydgas die Zersetzung des Palladiumchlorürs und die Abscheidung von Palladium bewirkt hatte. — Ein ähnlicher Versuch, wobei anstatt Sauerstoffgases die dreifache Menge atmosphärischer Luft durch das Blut und die Palladiumchlorürlösung getrieben wurde, hatte einen gleichen Erfolg. Die Palladiumlösung wurde ganz schwarz und liess einen sammtartigen flockigen Niederschlag fallen. Das Kohlenoxydgas wurde dabei so vollständig aus dem Blute getrieben, dass die Mischung aus Aetznatron- und Chlorcalciumlösung gar keine Farbenveränderung mehr in dem Blute hervorrief, welche sich vor dem Experimente in demselben Blute im höchsten Grade gezeigt hatte. (Die Lehre von den schädlichen und giftigen Gasen u. s. w. von Dr. H. Eulenberg. 1865. S. 29 u. ff. Bemerkenswerth ist ferner noch die von Hoppe-Seyler beobachtete Veränderung des Absorptionsspectrums des Blutes, sobald dieses die geringste Einwirkung durch Kohlenoxydgas erfahren hat. Auch dieser Umstand kann benutzt werden, um in zweifelhaften Fällen den Nachweis zu führen, ob eine Vergiftung durch Kohlenoxydgas, somit durch Kohlendunst, vorliegt oder nicht (Zeitschr. für anal. Chemie, B. 3. S. 439).

Pikrinsäure als Gift.

3. Die Kohlenstickstoffsäure oder Pikrinsäure auch: Carbazotsäure, Bittersäure, Welter's Bitter, Nitrophenissäure, Trinitrophenylsäure, Trinitrophenol, Trinitrocarbolsäure u. s. w. genannt, ein Abkömmling der unter 1. besprochenen Phenylsäure, ist mit einer specifischen giftigen Wirksamkeit begabt, welche, wie bei der Kohlensäure, nicht durch die Sauerheit bedingt wird. Von den Toxikologen wird dieselbe zu den irritirenden narkotischen Giften gezählt. Nichtsdestoweniger erfährt aber die Pikrinsäure wegen ihrer intensiven Bitterkeit und ihres starken Färbungsvermögens (Wasser, welches $\frac{1}{10000}$ davon aufgelöst enthält, ist sehr deutlich gelb gefärbt, bei $\frac{1}{300000}$ ist die Farbe noch in zolldicken Schichten bemerkbar) doch zuweilen eine missbräuchliche Anwendung, so als Zusatz zum Bier, um Hopfen zu sparen, zum Gelb- und Grünfärben (letzteres in Verbindung mit Indigocarmin) von bitteren Likören.

Im reinen Zustande ist die Pikrinsäure leicht als solche zu erkennen. Sie erscheint in Gestalt von glänzenden blassgelben, prismatischen oder auch blätterigen kleinen Krystallen, ist geruchlos, schmeckt aber ausnehmend bitter. Wird eine kleine Probe davon auf Platinblech oder in einem dünnen Porcellanschälchen behutsam erhitzt, so schmilzt die Säure und verdampft unzersetzt; bei raschem Erhitzen tritt Entzündung und Verpuffung ein; der kohlige Rückstand verbrennt bei weiterem Erhitzen vollständig. — Von kaltem Wasser bedarf die reine Säure nah an das 100fache zur Lösung, viel weniger von heissem. Noch reichlicher wird sie von Weingeist und Aether aufgenommen. — Im Handel kommt übrigens auch eine Waare vor, welche nur unvollständig verbrennlich ist, auch von Aether nur unvollständig gelöst wird; das ungelöst Verbleibende kann pikrinsaures Alkali sein (in solchem Falle hinterlässt die Säure nach der Verpuffung einen kohligen Rückstand, welcher befeuchtetes Curcumapapier bräunt), besteht aber auch häufig aus absichtlich zugemischten fremden Salzen. — Die Lösungen schmecken äusserst bitter, sind viel tiefer gefärbt als die feste Säure, und färben, auch wenn sehr verdünnt, besonders nach Zusatz weniger Tropfen verdünnter Schwefelsäure (wodurch die eigene Färbung sehr vermindert wird), thierische Faser und Gewebe (Wolle, Seide,

thierische Haut, Muskelfleisch) dauerhaft gelb, nicht aber vegetabilische Faser (Lein, Baumwolle), daher auch die Eingeweide von Thieren, welche mit Pikrinsäure oder pikrinsaurem Alkali vergiftet wurden, überall, wohin das Gift gelangte, eine solche Färbung zeigen (bei Anwendung nicht tödtlicher Dosen wird das Gift zum grossen Theile durch den Harn wieder ausgeschieden, und kann in diesem, welcher oft sehr dunkel gefärbt erscheint, leicht nachgewiesen werden). Auch in Amylalkohol, sogenanntem Petroleumäther, Benzin und Chloroform ist die Pikrinsäure löslich, doch erscheinen die drei letzteren Lösungen wenig gefärbt. Einer mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzten wässerigen Pikrinsäurelösung wird durch Schütteln mit Amylalkohol die Pikrinsäure fast vollständig entzogen.

Nachweiss der Pikrinsäure in Flüssigkeiten und

Die Art der Nachweisung von Pikrinsäure in organischen Flüssigkeiten (Bier, Liköre, Harn) gründet sich auf das eben erwähnte Verhalten dieser Säure gegen thierische Faser. Die zu prüfende Flüssigkeit wird, wenn nicht an und für sich schon deutlich sauer, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt, um derselben eine deutlich saure Reaction zu ertheilen, hierauf weisses Wollengarn hineingebracht, gehörig damit benetzt und durch 24 Stunden darin verharren gelassen. Man nimmt dann das Garn heraus, spült es mit reinem Wasser und drückt es zwischen Fliesspapier tüchtig aus. Wenn Pikrinsäure anwesend gewesen, erscheint der wollene Faden rein gelb gefärbt; $\frac{1}{100000}$ der Säure lässt sich auf diese Weise mit aller Sicherheit im Biere auffinden (J. Otto). — Durch Pikrinsäure und Indigocarmin grün gefärbte Flüssigkeiten werden, wenn Weingeist vorhanden, zunächst abgedunstet, dann mit Chlorwasser versetzt, wodurch das Indigblau zerstört wird und die rein gelbe Farbe hervortritt, welche nun in der angegebenen Weise auf weisse Wolle übertragen werden kann.

festen Körpern.

Bei Aufsuchung von Pikrinsäure in thierischen Körpertheilen wird das Object, wenn nöthig, zerkleinert, darauf mit salzsäurehaltigem Weingeist ausgekocht. Die filtrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade verdunstet, der Rückstand in kochendem Wasser aufgenommen, filtrirt und mit dem Filtrate weisse Wollenfaser digerirt.

* Die Pikrinsäure wird technisch zum Gelbfärben und in Verbindung mit Indigo oder Berlinerblau zum Grünfärben der Seide und Wolle benutzt. Auch sind zu gleichem Zwecke Pikrinsäuresalze (besonders das Natronsalz) unter dem falschen Namen Anilingelb in den Handel gebracht worden, welche in Folge ihrer explosiven Eigenschaft sehr gefährlich sind und auch bereits zu Unglücksfällen Veranlassung gegeben haben; das echte Anilingelb ist ein alkalisches Umwandelungsproduct des Anilins, dessen Constitution im reinen Zustande der rationellen Formel $\left.\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^{12}H^4 \\ (NH^2) \end{matrix}\right\} N^2$ entspricht; es ist somit Amidodiphenylimid, zuweilen auch das Oxalsäuresalz desselben. Es schmeckt nicht bitter. Verschieden von diesem Anilingelb ist das Chrysanilin von A. W. Hofmann, ebenfalls ein alkalisches Umwandlungsproduct des Anilins, dessen elementare Zusammensetzung der empirischen Formel $C^{40}H^{17}N^3$ entspricht.

Die Pikrinsäure wird auch analytisch als Reagens benutzt, so zur Unterscheidung der Kalisalze von Natronsalzen (vgl. Chem. Apothekerb. 1867, S. 226 u. ff.), zur Erkennung von Traubenzucker oder Stärkezucker im Rohrzucker, von Glykose im Harn (vgl. a. a. O. S. 227 und Zeitschr. für analyt. Chemie, B. 4, S. 185 u. ff.), zum Nachweise von Cyanwasserstoff und Cyanalkalimetallen (vgl. § 99, 1), endlich als unterscheidendes Reagens für Alkaloide, alkalische Substanzen und Bitterstoffe, wovon einige dadurch noch aus ziemlich verdünnter Lösung theils amorph, theils krystallinisch gefällt werden, andere nicht. Zu den ersteren gehören: Chinin, Emetin, Veratrin, Narkotin, Thebain, Delphinin, Bebeerin (die Niederschläge sind bleibend amorph), Strychnin,

Brucin, Chinidin, Cinchonin, Berberin, Papaverin, Narcein die Niederschläge werden allmälig krystallinisch); zu den letzteren gehören Coffein, Theobromin, Atropin das englische Präparat, Hager), Aconitin, Morphin, Codein, Coniin, Colchicin, Solanin, Digitalin, Pikrotoxin.

Carbolsäure als Gift.

4) Die Phenyl- oder Carbolsäure, welche in neuerer Zeit wegen ihrer kräftigen antiseptischen und antizootischen Wirksamkeit eine grosse Verbreitung erfahren, auch in verdünnter Form vielfach als äusseres und inneres Arzneimittel in Anwendung gekommen und von der neuen Reichspharmokopöe (Ph. Germ. 1872) in doppelter Form (*Acid. carbolicum crudum* und *A. c. crystallisatum*) als officinelles Präparat aufgenommen worden, verhält sich dem lebenden Organismus gegenüber als ein sehr kräftiges Gift, dessen Genuss und unvorsichtige Anwendung, sowohl innerlich als auch äusserlich, bereits mehrfach zu Vergiftungen mit tödtlichem Ausgange Veranlassung gegeben (vgl. Wiggers's Jahresber. 1872. S. 527, ferner Th. Husemann in Pharmac. Centralhalle. 1872. S. 262 u. ff.).*

Gegenmittel.

Als Antidot bei durch Carbolsäure stattgefundener innerer Vergiftung empfahl F. C. Calvert Oliven- oder Mandelöl mit einem Zusatze von Ricinusöl unter gleichzeitiger Anwendung der Magenpumpe. Th. Husemann erhielt jedoch von solcher Behandlung ganz schlechte Resultate und empfiehlt seiner Seits, auf Grund vielfacher an Thieren unternommener Versuche, den Gebrauch einer klaren Zuckerkalklösung (1 Theil gebrannter Marmor wird mit 5 Theilen Wasser zu einer Milch gelöscht und zerrührt, diese in ein Gefäss gegeben, worin eine Lösung von 10 Theilen Zucker in 5 Theilen Wasser enthalten, das Gefäss verschlossen, der Inhalt unter öfterem Schütteln eine Zeit lang digerirt, darauf absetzen gelassen und schliesslich die klare Flüssigkeit in ein anderes Gefäss abgegossen). Wenn dieses Mittel nicht sogleich zur Hand, dürfte wohl eine Mischung aus Magnesiamilch (vgl. S. 17) mit weissem Syrup (*Syrupus simplex*) von gleichem Werthe sein.

Eigenthümlichkeiten der Carbolsäure.

Die Phenyl- oder Carbolsäure bildet im reinsten Zustande farblose lange prismatische Krystalle, welche zwischen 40 und 41° C. zu einer farblosen öligen Flüssigkeit schmelzen; letztere ist etwas schwerer als Wasser (spec. Gewicht = 1,066), beginnt bei weiterer Erhitzung bis nahehin 180° C. zu sieden, destillirt unzersetzt über und erstarrt beim Erkalten zu einer eisähnlichen festen faserigen Masse. Der Geruch ist eigenthümlich, dem des Castoreums ähnlich, jedoch bei vollkommener Reinheit des Präparats kaum unangenehm zu nennen, der Geschmack brennend und ätzend. Die Krystalle sind hygroskopisch, nehmen in feuchter Luft allmälig Wasser auf und zerfliessen endlich zu einer Flüssigkeit, welche, bei einem Gehalte von 5—6 Procent Wasser, bis auf + 10 bis 8° C. erkaltet noch flüssig bleibt und mit Weingeist, Aether, Chloroform (welches auch einer wässerigen Lösung die Carbolsäure entzieht und diese beim Verdunsten oder Abdestilliren aus dem Wasserbade zurück lässt), Schwefelkohlenstoff (unter allmäliger Ausscheidung des Wassers), Eisessig, Glycerin, fetten und manchen ätherischen Oelen (besonders den in Wasser untersinkenden) mischbar ist (nicht aber mit sogenanntem Petroleumäther und Petroleumbenzin), ebenso auch mit Lösungen von Aetzkali und Aetznatron, womit die Phenylsäure alkalisch reagirende krystallisirbare, in Wasser und Weingeist lösliche Verbindungen eingeht (daher die Bezeichnung Säure).

Reine Phenylsäure giebt mit 16 bis 20 Theilen Wasser eine klare Lösung**), welche weder sauer noch alkalisch reagirt, Eiweiss- und Leimlösung fällt und woraus Kochsalz, wenn es der Lösung in Ueberschuss zugesetzt wird, die Säure zum grossen Theile wieder abscheidet***), welche

dann als eine ölige Schicht auf der Salzlösung aufschwimmt. — Wird etwas von der wässerigen Phenylsäurelösung in ein Kelch- oder Reagirglas gegeben und verdünnte Eisenchloridlösung oder offic. schwefelsaure Eisenoxydlösung hinzugetröpfelt, so färbt sich die Mischung schön blauviolett, und behält auch diese Färbung längere Zeit bei. — Bromwasser bewirkt in derselben wässerigen Phenylsäurelösung einen, bei hinreichender Menge des Fällungsmittels dauernden, weissen flockigen Niederschlag, aus Tribromphenol oder Tribromphenylsäure ($C^{12}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^3}{Br^3}, O^2$) bestehend.*)

Auch mit reiner conc. Schwefelsäure ist reine Phenylsäure mischbar: die Mischung (am besten 5 Gewth. conc. Schwefelsäure auf 4 Gewth. Phenylsäure ist farblos, wenn die Schwefelsäure langsam und unter Vermeidung zu starker Erwärmung eingetragen wurde. Wird kurz darauf die Mischung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich ein grosser Theil der Phenylsäure wieder ab; nach längerer Zeit ist dies nicht mehr der Fall, sondern die Mischung enthält nun, neben unveränderter, aber mehrfach gewässerter Schwefelsäure, in Wasser sehr lösliche Sulfophenyl- oder Sulfocarbolsäure (vgl. Handb. der angew. pharmac. u. techn.-chemischen Analyse 1871. S. 36, wo auch des von der neuen Reichspharmakopöe aufgenommenen *Zinc. sulfocarbolic.* gedacht ist). — Salpetersäure, selbst verdünnte, verwandelt die Phenylsäure sehr leicht in Trinitrophenylsäure oder Pikrinsäure (S. 38). Wird wässerige Phenylsäurelösung mit dem dritten Theile ihres Volums an offic. reiner Salpetersäure vermischt, die Mischung eine Zeit lang gekocht, so färbt sich dieselbe allmälig dunkelbraunroth; lässt man nun erkalten und schüttelt mit einem gleichen Volum Benzin aus, so sammelt sich bei ruhigem Stehen das durch aufgenommene Pikrinsäure nur wenig gefärbte Benzin auf der Oberfläche und lässt, für sich verdunstet, erstere zurück. Noch rascher und charakteristischer tritt diese Reaction hervor, wenn zu der wässerigen Phenylsäurelösung zunächst wenig von einer Lösung von salpetrigsaurem Kali und darauf verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaction hinzugemischt wird — sehr bald färbt sich die Mischung gelb bis dunkelgelb. Auch bei sehr starker Verdünnung der Phenylsäure tritt diese Reaction unverkennbar ein, doch in solchem Falle erst allmälig und nach längerer Zeit.

*) Die Beschaffenheit und Form, in welchen die Phenylsäure als Desinfectionsmittel benutzt wird, sind verschieden, je nach der Art des zu desinficirenden Objects. Zur Desinfection von Aborten, Senkgruben, Nachtstühlen wird die rohe Carbolsäure benutzt, theils in wässeriger Lösung (1, 5 bis 10 Theile auf 100 Theile Wasser, je nach der grössern oder geringern Reinheit), theils in Vermengung mit gemahlenem Thon (carbolisirtes Pulver der Fabrik von Calvert oder mit gelöschtem Kalke, gemahlenem Gyps ohne oder mit Steinkohlenkleien. Derartige Mischungen sind z. B. 10 rohe Carbolsäure, 30 staubig gelöschter Kalk, 150 Gypsmehl; 20 rohe Carbolsäure, 50 gelöschter Kalk, 200 Gypsmehl, 100 grobes Steinkohlenpulver. — Das Dougall'sche Desinfectionspulver für Stallungen soll ein Gemisch sein aus phenylsaurem und schwefeligsaurem Kalk und Magnesia, ist aber sehr häufig nur Gaskalk. Das Schür'sche Pulver enthält auf 140 Theile eines Gemisches aus gelöschtem Kalk, Kohlen- und Torfpulver nur etwa $^1/_2$ bis 1 Theil rohe Carbolsäure. Die Süvern'sche Desinfectionsmasse besteht nach Hager's emendirter Vorschrift aus 100 gelöschtem Kalke, 30 rohem Bittersalz, 18 Kochsalz und 18 Steinkohlentheer. — Zum Desinficiren von Wäsche, Krankenzimmern dient eine verdünnte Lösung von reiner Carbolsäure in Wasser (1 : 100), worin die Wäsche eingeweicht, die Fussböden und Wände der Gemächer besprengt werden; eine noch verdünntere Lösung (1 : 500—1000) wird als Waschmittel bei Hautkrankheiten, gegen Ungeziefer u. dgl. benutzt.

Form der Anwendung als Desinfectionsmittel.

ferner zu Mund- und Gurgelwasser, als Einspritzungsmittel u. s. w. — Eine Mischung aus 5 Theilen reiner Carbolsäure, 1 Theil offic. Aetznatronlauge und 3 Theilen Wasser ist in der neuen Reichspharmakopöe unter dem Namen *Liquor Natri carbolici* aufgenommen.

**) Phenylsäure, welche mehr oder weniger reich ist an Cresol oder Cresylsäure, dem nächsten höheren Homologen der Phenylsäure, giebt in solchem Verhältnisse mit Wasser keine klare Lösung, hat auch einen weit niederen Schmelzpunkt und höheren Siedepunkt, und noch mehr ist dies bei der rohen Carbolsäure der Fall, welche ausserdem noch wechselnde Mengen von höheren neutralen Brandölen enthält, daher auch mit Kali- oder Natronlauge nicht klar mischbar ist.

Reinigung der Carbolsäure für arzneiliche Zwecke.

***) Dieses Verhalten lässt sich, nach A. H. Church's Vorschlage, dazu benutzen, um eine bessere, indess doch noch nicht vollkommen reine Sorte von Phenylsäure behufs arzneilicher Verwendung zu reinigen. Die verflüssigte Säure wird mit etwa der 16fachen Menge Wassers kräftig und wiederholt geschüttelt, das Gefäss mit der Mischung dann verschlossen ruhig bei Seite gestellt. Nach Verlauf einer gewissen Zeit haben sich die fremden Gemengtheile am Boden angesammelt, während die abgeklärte wässerige Flüssigkeit nur eine Lösung von chemisch reiner Phenylsäure darstellt. Diese wird durch ein genässtes Filter von allen etwa noch darin schwebenden Oeltheilchen befreit und nun reines Kochsalz bis zur Sättigung darin aufgelöst, wodurch der allergrösste Theil der aufgelösten Phenylsäure in Gestalt einer aufschwimmenden Oelschicht abgeschieden wird und mittelst eines Scheidetrichters von der wässerigen Salzlösung leicht getrennt werden kann. Die also gereinigte Säure, der aller unangenehme Theergeruch abgeht, kann direct als reine Carbolsäure zur arzneilichen Anwendung dienen. Sie enthält etwa 5 Proc. Wasser, bleibt in Folge dieses bei mittlerer Temperatur noch flüssig, wodurch die Dispensation sehr erleichtert wird, und giebt schon mit 16 Theilen Wasser eine klare Lösung, ebenso mit etwa 2 Theilen offic. Salmiakgeist.

Verhalten zu Bromwasser.

†) Diese Reaction, worauf Prof. Landolt zuerst aufmerksam gemacht hat, ist ungemein empfindlich. Versuche, welche der genannte Forscher mit titrirten Lösungen von reiner krystallisirter Phenylsäure angestellt, haben ergeben, dass wenn im Liter 0,0229 Gramm, oder 1 Theil auf 43700 Theile Wasser, davon enthalten sind, mit Bromwasser noch eine sehr deutliche Trübung eintritt. Bei einem Gehalt von 0,0183 Gramm im Liter, oder 1 Gewichtstheil auf 54600 Gewichtstheile Wasser, entsteht augenblicklich keine Fällung mehr, dagegen zeigt sich nach einigen Stunden ein krystallinischer Niederschlag, während die äusserste Grenze für die Eisenchloridreaction bei einem Gehalt von 1 Theil Phenylsäure auf 2100 Theile Wasser liegt, und bei solcher Verdünnung die blauviolette Farbe auch nur bei der Betrachtung dicker Schichten wahrgenommen wird.

Schwache Niederschläge von Tribromphenol lösen sich in Kali, Natron und Ammoniak und werden durch Zusatz von Salzsäure nicht wieder ausgefällt. Ebenso verschwinden sie bei directem Zusatze von Salzsäure; hat man daher stark saure Flüssigkeiten auf einen Gehalt von Phenylsäure zu prüfen, so müssen sie vorher annähernd neutralisirt werden. Stärkere Niederschläge lösen sich in Alkalien gewöhnlich nicht ganz klar, und bei Zusatz von Salzsäure entsteht wieder Fällung. Das sicherste Mittel, um zu erkennen, ob ein durch Bromwasser erhaltener Niederschlag von Phenylsäure herrührt, besteht darin, dass man denselben nach dem Abfiltriren und Auswaschen, in einem Reagircylinder mit etwas Natriumamalgam (vgl. § 99. 3) und Wasser schwach erwärmt und schüttelt. Wird dann die Flüssigkeit in ein Schälchen abgegossen und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so tritt der charakteristische Geruch der Phenylsäure auf, und zugleich scheidet sich dieselbe in öligen Tröpfchen aus. Hierdurch lässt sich der Bromphenolniederschlag von anderen Niederschlägen, welche Bromwasser mit einer Anzahl anderer Körper giebt, leicht unterscheiden (vgl. Bericht der Deutschen chem. Gesellsch. IV. S. 770).

Ermittelung

Wenn es die Aufgabe ist, Carbolsäure in Gemengen organischer Substanzen aufzusuchen, so wird der fragliche Gegenstand, nach Feststellung der äussern Beschaffenheit und des Geruchs, wenn dünnflüssig (z. B. Harn), unmittelbar, wenn consistent, zunächst mit Wasser verdünnt, von den festen

Theilen, wenn solche vorhanden, abgeseiht, letztere mit etwas Wasser abgespült, die Flüssigkeit in einen Destillirkolben mit kurzem Halse und von angemessenem räumlichen Inhalt gegeben, der Kolben gelinde erwärmt und unter Umschütteln soviel reines Bittersalz eingetragen, als die Flüssigkeit aufzulösen vermag. Darauf wird die Mischung, wenn nicht bereits sauer reagirend, durch etwas verdünnte reine Schwefelsäure angesäuert und aus dem Sandbade mit Benutzung eines Mitscherlich'schen Kühlers (vgl. Fig. 16) unter lebhaftem Kochen etwa $^1/_4$ bis $^1/_3$ von der Flüssigkeit abdestillirt. Nachdem man die An- oder Abwesenheit von Oeltröpfchen am Boden des Destillats festgestellt, werden mit einzelnen Antheilen desselben die oben erwähnten Prüfungen mit Eisenchloridlösung (Deville'sche Probe), mit salpetrigsaurem Salze und verdünnter Schwefelsäure (Lex'sche Probe), mit Bromwasser und die weitere Prüfung des entstandenen Niederschlags mit Natriumamalgam (Landolt'sche Probe) vorgenommen.

von Carbolsäure in Gemengen.

Sollen höchst geringe Spuren von Phenylsäure nachgewiesen werden, z. B. in einem Brunnenwasser, welches auf eine schwache Beimengung von Gaswasser zu prüfen ist, so wird eine grössere Menge von der Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation aus einer gewöhnlichen Destillirblase mit zinnernem Helm und Kühlrohre unterworfen, indem zuerst übergegangene Antheile Bittersalz bis zur Sättigung gelöst und mit dieser Lösung wie im Vorhergehenden verfahren. — Enthält der zu prüfende Gegenstand Weingeist, Aether oder eine ähnliche Substanz von niederem Siedepunkt, so muss solche Beimengung zuvor aus dem Wasserbade abdestillirt werden, allenfalls nach vorgängigem Zusatze von etwas Magnesiamilch, worauf dann, nach geschehener Ansäuerung des Rückstandes und Sättigung mit Bittersalz, die weitere Destillation aus dem Sandbade ausgeführt wird.

Ueber Abscheidung von Carbolsäure aus Urin nach E. Sulkowski vgl. Zeitschr. f. anal. Chemie XI. S. 359.

III. Alkalische Gifte.

§ 27. Die alkalischen Gifte, d. h. die in Wasser löslichen anorganischen Präparate, welche besonders durch ihre kräftige chemisch-basische Wirksamkeit zersetzend und zerstörend auf das Organische einwirken, sind von zweierlei Art, nämlich solche, deren Giftigkeit allein in ihrer chemischen Wirksamkeit als Base begründet ist (einfache alkalische Gifte: Kali, Natron, Ammoniak im säurefreien Zustande und als einfach-kohlensaure Alkalien, ferner Kalk, Baryt und Srontian im Zustande von Aetzkalk, Aetzbaryt und Aetzstrontian), und solche, die mit der alkalischen Wirksamkeit noch eine zweite verbinden (complexe alkalische Gifte: die sogenannten Schwefellebern und die Bleichsalze, von welchen letztern bereits S. 5 ff. die Rede gewesen ist).

Verschiedene Arten von alkalischen Giften.

Allgemeine Reactionen der alkalischen Gifte.

Im Allgemeinen sind diese alkalischen Gifte dadurch charakterisirt, dass sie in verdünnter Lösung, gleichviel ob rein oder mit anderweitigen Stoffen nicht saurer Art vermengt, die gelbe Curcumafarbe (Curcumapapier) in braun, die rothe Lackmusfarbe (rothes Lackmuspapier) in blau, und die blaue Farbe des echten Veilchensyrups in grün umändern, entweder dauernd (die ätzenden und kohlensauren), oder vorübergehend (die Schwefellebern und die Bleichsalze). Mit einer verdünnten Säure zusammengebracht, brausen sie schwach oder stark auf, ohne dabei einen besonders auffallenden Geruch wahrnehmen zu lassen (die ätzenden und kohlensauren Alkalien), oder unter gleichzeitigem Auftreten des Geruchs nach Schwefelwasserstoff (die Schwefellebern) oder nach Chlor (die Bleichsalze). — Eine Substanz, welche diese Verhältnisse nicht darbietet, enthält kein derartiges alkalisches Gift; nicht immer spricht aber das Vorhandensein der erwähnten Wirksamkeit auf Curcuma, rothes Lackmus und Veilchensaft für die Anwesenheit eines solchen. Borsaures Natron (Borax), phosphorsaures Natron und noch andere Salze wirken ähnlich, Borsäure bräunt ebenfalls Curcumapapier.

Gegenmittel.

Das zweckmässigste chemische Gegengift bei einer stattgehabten Vergiftung durch das eine oder das andere der genannten alkalischen Gifte im Allgemeinen ist eine verdünnte Auflösung von schwefelsaurer Magnesia (Bittersalz) in Verbindung mit einhüllenden schleimigen und öligen Mitteln. Die schwefelsaure Magnesia wird durch die genannten alkalischen Präparate zersetzt, es entsteht ein neutrales Alkalisalz und eine verhältnissmässig milde Magnesiaverbindung. Ist man überzeugt, dass das alkalische Gift ätzendes oder kohlensaures Alkali war, so kann auch unmittelbar Oelsäure (wenn zur Hand), welche man durch heftiges Schütteln mit Wasser emulsionsartig aufschwemmt, oder stark verdünnter Essig in Verbindung mit einhüllenden Mitteln angewandt werden, niemals aber, wenn die alkalische Substanz ein geschwefeltes Alkali oder ein Bleichsalz ist, denn es würde dadurch Schwefelwasserstoffgas oder Chlorgas entwickelt werden, welche beide nicht minder schädliche Stoffe sind.

Specielle Unterscheidung der alkalischen Gifte.

§ 28. Speciell können die genannten alkalischen Substanzen leicht an ihren besonderen Eigenthümlichkeiten erkannt und unterschieden werden.

Ammoniak im ätzenden und kohlensauren Zustande ist hinreichend durch den Geruch charakterisirt, welcher in letzterem Falle zwar schwach, beim Erwärmen jedoch sehr deutlich hervortritt. Aetzammoniak giebt beim Zusatze einer Säure keine Gasblasen, trübt Kalkwasser und Gypslösung gar nicht oder nur unerheblich, bringt in einer verdünnten Lösung von Cadmiumoxyd eine weisse Trübung hervor, welche durch weiteren Zusatz des Alkalis gelöst wird. Kohlensaures Ammoniak giebt beim Zusatze einer Säure Gasblasen, trübt Kalkwasser und Gypslösung stark und veranlasst in einer verdünnten Cadmiumsalzlösung ebenfslls eine weisse Trübung, welche jedoch auch bei weiterem Zusatze des kohlensauren Alkalis dauernd ist. — Wird die alkalische Flüssigkeit der Destillation unterworfen, so geht das Alkali mit über und kann in dem Destillate durch den Geruch, die alkalische Reaction auf rothes Lackmuspapier und die Wirkung auf verdünnte salpetersaure Quecksilberoxydullösung, welche dadurch schwarz gefällt wird, erkannt werden. Der Destillationsversuch kann mittelst eines dem auf folgender Seite stehenden (Fig. 9) ähnlichen Apparats rasch ausgeführt werden.

Aetzkali und Aetznatron sind besonders dadurch charakterisirt, dass deren Lösung in Wasser durch Kohlensäure nicht getrübt wird, dass dieselbe Lösung beim Zusatze einer verdünnten Mineralsäure gar nicht oder nur schwach aufbraust und in einer Lösung von salpetersaurem

Silberoxyd einen mehr oder weniger missfarbigen grauen bis graubraunen Niederschlag hervorruft, welcher in Salmiakgeist leicht und vollständig löslich ist. In etwas von einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd oder Chlorzink getröpfelt, veranlassen sie eine weisse Trübung, welche bei weiterem Zusatze der alkalischen Flüssigkeit wieder verschwindet.

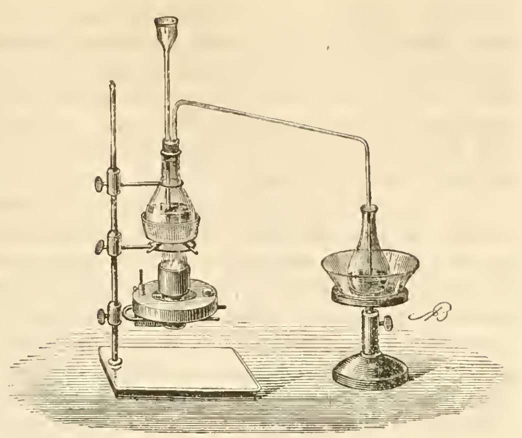


Fig. 9.

Kohlensaures Kali und Natron werden speciell daran erkannt, dass die wässerige Lösung durch Kohlensäure nicht getrübt wird, Säuren darin ein sehr starkes Aufbrausen veranlassen und Höllensteinlösung einen weissen Niederschlag bewirkt, welcher in Ammoniak, aber nur bei völliger Abwesenheit von Chloralkalimetall auch in Salpetersäure vollständig löslich ist. In etwas von einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd oder von Chlorzink getröpfelt, rufen sie einen weissen Niederschlag hervor, welcher durch weiteren Zusatz der alkalischen Flüssigkeit nicht gelöst wird.

Specielle Unterscheidung von Kali und Natron,

Von einander lassen sich Kali und Natron unterscheiden a) auf trockenem Wege: an der verschiedenen Färbung, welche sie der Weingeistflamme ertheilen, wenn etwas davon auf dem Oehre des Platindrahts in die Flamme einer ein-



Fig. 10.

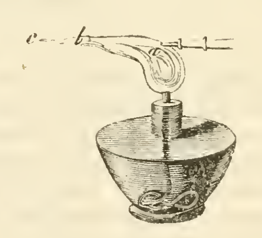


Fig. 11.

fachen Weingeistlampe (Fig. 10) oder vor die Spitze (c) der inneren Weingeistlöthrohrflamme (Fig. 11) gebracht wird — Kali färbt die Flamme blauviolett, Natron färbt sie gelb; b) auf nassem Wege an dem verschiedenen Verhalten gegen überschüssige Lösung von Weinsäure in 8 Theilen Wasser — Kali giebt bald oder nach kurzer Weile beim Umrühren mit einem Glasstabe einen krystallinischen Niederschlag von wenig löslichem sauren weinsauren Kali; Natron giebt keinen Niederschlag, weil das entstandene saure weinsaure Natron gelöst bleibt.

von Kalk, Baryt und Strontian.

Aetzkalk, Aetzbaryt, Aetzstrontian werden speciell daran erkannt, dass sie in Wasser verhältnissmässig viel weniger löslich sind, und Kohlensäuregas oder Luft, welche man mittelst einer Glasröhre durch

den Mund einbläst, in der klar abfiltrirten alkalischen Flüssigkeit bald oder nach kurzer Weile eine weisse Trübung bewirkt. Baryt- und Strontianlösung werden ausserdem auch durch stark verdünnte Schwefelsäure getrübt, nicht aber Kalkwasser. Bei Baryt findet die Trübung durch die verdünnte Schwefelsäure sogleich statt, sowohl vor als nach dem Zusatze von Kochsalzlösung, bei Strontian nur vor dem Zusatze von Kochsalz, und auch da nur allmälig.

Die geschwefelten Alkalimetalle (Schwefellebern) werden speciell erkannt an dem Auftreten von Schwefelwasserstoff (erkennbar durch den Geruch und das Geschwärztwerden eines darüber gehaltenen Streifens Papier, welchen man vorher in Bleiwasser getaucht hat) beim Zusatze irgend einer Säure, wobei auch gleichzeitig Schwefel abgeschieden wird, ferner an dem schwarzen Niederschlage, welchen die wässerige Lösung in Lösungen von Bleisalzen veranlasst; endlich an der prachtvoll violetten Färbung, welche beim Eintröpfeln einer solchen Lösung in eine sehr stark verdünnte Lösung von Nitroprussidnatrium sofort entsteht.

Die Chloralkalien (Bleichsalze, Bleichlaugen) werden speciell erkannt an dem ganz eigenthümlichen Geruche, dem Auftreten von Chlor beim Zusammenbringen mit einer verdünnten Säure (vgl. S. 6) und, im gelösten Zustande, an der bleichenden Wirkung auf Pflanzenfarben. Die Auflösung bringt in einer Auflösung von Bleizucker einen anfangs weissen, dann allmälig bräunlichgelb sich färbenden Niederschlag hervor, macht aus Jodkaliumlösung Jod frei, entfärbt aber nicht die Lösung des übermangansauren Kalis.

Ermittelung von alkalischen Giften in organischen Gemengen.

Prüfung organischer Gemenge auf alkalische Gifte.

§ 29. Soll in einem auf Reagenspapiere stark alkalisch reagirenden halbflüssigen oder breiigen Gemenge von organischen Stoffen (Speisebrei u. dgl.) die Art der alkalischen Substanz, doch abgesehen von den Chloralkalien, von den bereits die Rede gewesen (vgl. S. 6), ermittelt werden, so verfahre man zu diesem Zwecke folgendermaassen: Man verdünnt, wenn nöthig, das Gemenge mit Wasser und unterwirft es der Destillation innerhalb des Drahtnetzes (Fig. 9. S. 45) oder aus dem Chlorcalciumbade, nachdem man in dem Recipienten, welchen man mit kaltem Wasser umgiebt, ein wenig Wasser vorgeschlagen, so dass das Abflussrohr dessen Oberfläche berührt. Nach vollendeter Destillation, welche man bis zur Austreibung des grösseren Theils der Flüssigkeit fortsetzt, wird das Destillat in angemessener Weise (Geruch, Reagenspapier) auf Ammoniak, kohlensäurefreies und kohlensäurehaltiges (Kalkwasser, Gypslösung), schwefelwasserstoffhaltiges Bleiwasser, Nitroprussidnatriumlösung) geprüft. Sind die Prüfungen affirmativ ausgefallen, so versetzt man den übrigen Theil des Destillats mit Salzsäure bis zur sauren Reaction, giesst dann in ein tarirtes Becherglas und lässt im Wasserbade bis zur Trockene verdunsten. Der Rückstand ist Chlorammonium. Bei negativem Resultate geht man in der Untersuchung weiter: man fügt zu dem Rückstande im Kolben durch die Trichterröhre eine angemessene Menge essigsaure Ammonflüssigkeit und wiederholt die Destillation. Das Destillat wird nun Aetzammoniak enthalten, wenn das alkalische Object ätzendes, kohlensaures Ammon,

wenn es kohlensaures Alkali, Schwefelammonium, wenn es Schwefelleber war; es wird also im ersten Falle eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd vorübergehend, im zweiten Falle dauernd weiss (vgl. S. 44), im dritten Falle endlich dieselbe Cadmiumlösung gelb, eine Bleizuckerlösung schwarz fällen. — Der Rückstand im Destillirkolben wird mit höchstrectificirtem Weingeist aufgenommen, filtrirt, vom Filtrate der Weingeist abdestillirt oder im Becherglase abgedunstet, der Rest eingetrocknet und in einem offenen Schälchen aus Eisenblech vollständig verkohlt. Der Glührückstand giebt kohlensaures Kali oder Natron an das Wasser ab, wenn in dem ursprünglichen Gemenge säurefreies oder kohlensaures Kali oder Natron, oder Schwefelleber gewesen war; es bleibt in das Wasser nicht übergehender kohlensaurer Kalk, Baryt oder Strontian zurück, wenn Kalk, Baryt oder Strontian in säurefreiem oder geschwefeltem Zustande die Ursache der Alkalität des verdächtigen Gemenges gewesen war. Mittelst verdünnter Salzsäure können diese kohlensauren alkalischen Erden ausgezogen und durch Prüfung eines Antheils von dieser Lösung mit Gypswasser speciell erkannt werden. In Baryumsalzlösung veranlasst das genannte Reagens sogleich, in Strontiumsalzlösung erst nach einiger Weile eine Trübung; in Calciumsalzlösung tritt auch nach langer Zeit keine Trübung ein, wohl aber, wenn zu einem andern Antheile von der Lösung Oxalsäurelösung zugegeben wird, und zwar entweder sogleich (wenn nur wenig überschüssige Salzsäure vorhanden) oder bei nachträglichem Zusatze von aufgelöstem essigsaurem Natron.

IV. Salzige Gifte.

Welche Salze gewöhnlich zu den salzigen Giften gerechnet werden.

§ 30. Gewisse Salze mit alkalischer, alkalisch-erdiger und rein erdiger Basis, welche in verdünnten Dosen zwar wenig nachtheilige Wirkung auf den Organismus ausüben, können, in grösseren Dosen genossen, leicht sehr gefährliche Vergiftungszufälle hervorrufen, und haben auch in der That schon solche, selbst crimineller Art, veranlasst. Zu diesen salzigen Verbindungen sind besonders zu rechnen: das Sauerkleesalz, der Salpeter, der Alaun, der Salmiak, der kohlensaure Baryt, das Chlorbaryum, das chromsaure Kali. Diese Salze werden in Künsten und Gewerben vielfach benutzt, einige auch in der Haushaltung, sind daher sehr verbreitet, und können somit leicht zu Verwechselungen mit sehr üblen Folgen Veranlassung geben.

Gegenmittel.

Ein gemeinsames chemisches Gegenmittel lässt sich für diese salzigen Gifte nicht angeben. Für Alaun und Sauerkleesalz, deren Wirkung der der sauren Gifte im Allgemeinen gleicht, ist in Wasser zerrührte gebrannte Magnesia (am besten als vorräthig gehaltene Magnesiamilch, vgl. S. 17) ebenfalls das wirksamste und passendste Gegenmittel; für Chlorbaryum dagegen die schwefelsaure Magnesia (Bittersalz), insofern es dadurch in wegen seiner Unlöslichkeit wirkungslosen schwefelsauren Baryt übergeführt wird. Aus gleichem Grunde dürfte

auch dasselbe Mittel bei Vergiftungen durch kohlensauren Baryt wirksam sein, da dessen Giftigkeit doch wohl nur Folge seines Uebergangs in Chlorbaryum sein dürfte. Um die nachtheilige Wirkung des chromsauren Kalis zu paralysiren, ist sicherlich ein Gemisch aus hydratischem Schwefeleisen und Bittersalzlösung das geeignetste Mittel, indem hierdurch die Chromsäure desoxydirt und in unschädliches Chromoxydhydrat verwandelt wird, während das Alkali an die Säure des Magnesiasalzes übergeht. — Für Salpeter und Salmiak sind jedoch derartige chemische Gegenmittel nicht vorhanden und vorkommenden Falls nur die schnelle Anwendung einhüllender schleimiger und öliger Mittel (Milch) zu empfehlen.

§ 31. Die Erkennung der genannten Salze, wenn sie in reiner Form oder in einfacher wässeriger Lösung, wenn löslich, vorliegen, unterliegt keiner Schwierigkeit.

Specielle Erkennung des Salpeters.

Salpeter (salpetersaures Kali, prismatischer Salpeter) ist, wenn rein, farb- und geruchlos, krystallinisch, schmeckt kühlend salzig und gleichzeitig stechend, nicht sauer; auf der Kohle mittelst der Löthrohrflamme erhitzt oder auf eine glühende Kohle gestreuet, schmilzt er, ruft ein von Funkensprühen begleitetes rasches Verbrennen der damit in Berührung befindlichen Kohlentheilchen hervor (chlorsaures Kali verhält sich gleich), hinterlässt einen stark alkalischen Rückstand (chlorsaures Kali hinterlässt neutrales Chlorkalium) und färbt die Löthrohrflamme violett (ebenso auch chlorsaures Kali). Salpetersaures Natron (auch rhomboëdrischer Salpeter genannt) färbt die Flamme gelb, verhält sich aber im Uebrigen dem Kalisalpeter ziemlich gleich. Auch sind beide in Wasser reichlich löslich, der Natronsalpeter auch in Weingeist, nicht aber der Kalisalpeter. Die wässerige Lösung beider Salze wird durch eine Auflösung von kohlensaurem Natron nicht gefällt. Aufgelöst oder als Pulver in sehr geringer Menge einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul zugefügt, veranlassen beide bei nachträglichem vorsichtigem Einfliessenlassen von viel reiner concentrirter Schwefelsäure (der Versuch wird am besten in einem Kelchglase ausgeführt) eine dunkelbraune Färbung, besonders an der Scheidegrenze zwischen beiden Flüssigkeitsschichten. (Chlorsaures Kali ruft eine solche Erscheinung nicht hervor, wird aber zu etwas wenigem von diesem letzteren Salze (oder dessen Lösung officinelle Salzsäure gegeben, so färbt sich, besonders beim Erwärmen durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, das Gemisch gelb und ein starker Geruch nach Chlor wird wahrnehmbar. Fügt man zur Lösung desselben Salzes, welche sehr verdünnt sein kann, soviel Indigolösung als gerade zur Hervorbringung einer hellblauen Färbung erforderlich, und tröpfelt hierauf wässerige schwefelige Säure hinzu, so wird die blaue Farbe schnell zerstört.) — Wird sehr wenig von einem Salpetersäuresalz oder dessen wässeriger Lösung zu einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Anilin gegeben, darauf reine concentrirte Schwefelsäure langsam einfliessen gelassen und mit einem Glasstabe behutsam umgerührt, so erscheinen nach kurzer Weile prachtvoll rothgefärbte Streifen oder Zonen, und schliesslich färbt sich die gesammte Flüssigkeit rosenroth. (Chlorsaures Kali giebt unter gleichen Verhältnissen eine blaue Färbung.)

des Sauerkleesalzes.

Sauerkleesalz (saures oxalsaures Kali) ist krystallinisch, farb- und geruchlos, schmeckt stark sauer; auf der Kohle mittelst der Löthrohrflamme erhitzt oder auch auf eine glühende Kohle gestreuet, schmilzt es schwer, veranlasst kein Funkensprühen, wird nicht schwarz und giebt keine empyreumatische Dämpfe aus (Unterschied von Weinstein), hinterlässt

aber, wie Salpeter, einen stark alkalischen Rückstand und bewirkt ebenfalls eine violette Färbung der Löthrohrflamme. Es ist in kaltem Wasser nicht reichlich löslich ($^1/_{25}$ bis herab $^1/_{50}$ je nach dem zweifach- oder vierfachsaures Salz vorliegt), gar nicht in Weingeist. Die wässerige Lösung bringt sowohl in Kalkwasser als auch in Gypswasser eine weisse Trübung hervor, welche bei nachherigem Zusatze von verdünnter Essigsäure nicht verschwindet (vgl. ferner S. 24).

Specielle Erkennung des Salmiaks und

Salmiak (Chlorammonium) ist krystallinisch, weiss und geruchlos, schmeckt stechend salzig, nicht sauer, doch röthet die Lösung Lackmuspapier; auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt oder auf eine glühende Kohle gestreuet, schmilzt er nicht, verdampft aber in dicken weissen Dämpfen und hinterlässt keinen Rückstand, wenn rein und die Erhitzung hinreichend lang unterhalten wurde. Ist in Wasser und Weingeist löslich; die Lösung röthet, wie schon erwähnt, Lackmuspapier, entwickelt, wie das trockene Salz selbst, beim Hinzufügen von Kalkbrei oder Aetzkalilauge den bekannten Geruch nach Aetzammoniak, erzeugt in sehr verdünnter Höllensteinlösung einen käsigen weissen Niederschlag, welcher durch Salmiakgeist leicht gelöst wird, nicht aber durch Salpetersäure.

des Alauns.

Alaun (aus Schwefelsäure, Thonerde und Kali oder, an Stelle des letztern, Ammon oder Natron bestehend) ist krystallisirt (Oktaëder) oder krystallinisch (Krystallmehl, unter der Lupe erscheinen die Kryställchen ebenfalls deutlich oktaëdrisch), oder weisses Pulver, farb- und geruchlos, schmeckt stark sauer und zusammenziehend; auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, schmilzt er sehr leicht, bläht sich dann auf und wird endlich in eine weisse schwammige Masse verwandelt, welche nach wie vor sauer reagirt (wofern die Erhitzung nicht allzu lang fortgesetzt wurde) und mit salpetersaurer Kobaltsolution befeuchtet und von Neuem erhitzt, sich blau färbt. Ist in heissem Wasser sehr reichlich löslich, viel weniger in kaltem (mit Ausnahme des in kaltem Wasser ebenfalls sehr reichlich löslichen Natronalauns und des sogenannten concentrirten Alauns vgl. u.), gar nicht in Weingeist; die Lösung röthet stark Lackmuspapier, wird durch Salmiakgeist gallertartig gefällt, der Niederschlag durch mehr Salmiakgeist nicht gelöst, wohl aber bei tropfenweisem Zusatze von verdünnter Kali- oder Natronlauge, und wird in dieser alkalischen Lösung durch Schwefelammonium nicht wieder hervorgebracht. Ein Tropfen von der wässerigen Lösung ertheilt vielem Wasser die Eigenschaft, durch eine Auflösung von Chlorbaryum weiss getrübt zu werden. Ein Zusatz von Salzsäure hebt diese Trübung nicht auf.

Der sogenannte concentrirte Alaun, im Handel auch gegossene schwefelsaure Thonerde genannt, ist wesentlich wasserhaltige schwefelsaure Thonerde, bildet unkrystallinische dichte weisse Massen, verhält sich beim Erhitzen auf der Kohle mittelst des Löthrohres dem Alaun ziemlich gleich, entlässt aber bei fortgesetztem Erhitzen viel leichter dicke weisse Schwefelsäuredämpfe, wird von Wasser sehr reichlich aufgenommen, sehr wenig von Weingeist. Die wässerige Lösung verhält sich der des Alauns gleich. — Das in neuester Zeit unter dem Namen Chloralum als antiseptisches und desinficirendes Mittel empfohlene und im Handel vorkommende Präparat ist eine concentrirte Lösung von salzsaurer Thonerde, durch Auflösen von Kryolitthonerde in roher (daher nicht selten arsenhaltiger) Salzsäure oder auch durch Wechselzersetzung von Chlorcalcium oder Chlornatrium und roher schwefelsaurer Thonerde gewonnen. Die Flüssigkeit reagirt stark sauer, verhält sich gegen Aetzammoniak — und Aetzkaliflüssigkeit einer Auflösung von Alaun ähnlich; ein

Chloralum.

Tropfen davon ertheilt aber vielem Wasser die Eigenschaft, durch Höllensteinlösung weiss getrübt zu werden. Auch giebt die Flüssigkeit beim Erhitzen in einem kleinen Destillirapparate (Fig. 2 S. 13) ein salzsäurehaltiges Destillat.

Specielle Erkennung des Chlorbaryums,

Chlorbaryum, auch salzsaurer Baryt genannt, ist blätterig krystallinisch, farb- und geruchlos, schmeckt unangenehm salzig bitter, nicht sauer; auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, schmilzt es etwas schwierig ohne Verpuffungserscheinungen, ohne zu dampfen und ohne sich zu blähen; auf dem Oehre des Platindrahtes schmilzt es leichter und bewirkt eine grüne Färbung der äussern Flamme, welche um so deutlicher hervortritt, je weniger von der Substanz zur Probe verwandt wird. Der Glührückstand ist nach wie vor neutral oder doch nur sehr schwach alkalisch. Chlorbaryum ist in Wasser reichlich löslich, nicht in starkem Weingeist oder doch nur sehr wenig; die wässerige Lösung ist neutral, wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert, bei grösster Verdünnung durch verdünnte Schwefelsäure und Höllensteinlösung augenblicklich weiss getrübt. Ein nachträglicher Zusatz von Salpetersäure hebt in beiden Fällen die Trübung nicht auf.

des kohlensauren Baryts und

Koklensaurer Baryt ist, wenn künstlich dargestellt, ein weisses zart anzufühlendes Pulver; der gemahlene natürliche kohlensaure Baryt (Witherit) kann wohl mehr oder weniger grau oder gelblich gefärbt erscheinen und fühlt sich mehr oder weniger sandig an. Das Pulver ist geruch- und geschmacklos, schmilzt auf der Kohle vor dem Löthrohre schwierig, wird aber dann von der Kohle eingesogen; feuchtes Curcumapapier, auf die Erhitzungsstelle gelegt, färbt sich braun. Auf dem Oehre des Platindrahtes erhitzt, ertheilt es der äussern Flamme eine gelblichgrüne Färbung. Es ist in Wasser unlöslich, in erwärmter verdünnter Salzsäure unter Aufschäumen löslich; diese Lösung wird auch bei grosser Verdünnung durch verdünnte Schwefelsäure, ebenso durch Gypslösung sogleich weiss getrübt.

des chromsauren Kalis.

Chromsaures Kali kommt im Handel von zweierlei Art vor, nämlich als gelbes oder einfach-chromsaures Kali und als rothes oder zweifach-chromsaures Kali. Besonders ist letzteres ein sehr verbreiteter Handelsartikel und erscheint gewöhnlich in der Form von mehr oder weniger grossen granatrothen Krystallen. Beide Salze sind in Wasser, nicht in Weingeist löslich, das gelbe Salz viel reichlicher als das rothe. Die Farbe der Lösung ist gleich der des Salzes. Durch einen reichlichen Zusatz von Salzsäure wird die gelbe Farbe der Lösung des gelben Salzes orangeroth, die des rothen Salzes wird nur etwas dunkler. Wird aber die salzsäurehaltige Mischung oder etwas davon in einem Reagircylinder erhitzt und nun behutsam Weingeist hinzugetröpfelt, so geht unter heftigem Aufkochen und Entwickelung ätherischer Dämpfe die Farbe der einen und der andern Auflösung in eine tief grasgrüne über.

Ermittelung der vorgenannten Salze in organischen Gemengen.

§ 32. Soll Salpeter in organische Substanzen haltigen Flüssigkeiten oder breiigen Gemengen aufgesucht werden, so unterwerfe man zunächst einen kleinen Antheil davon nachstehender vorgängiger Prüfung. Man giebt etwas von dem Prüfungsobjecte in ein dünnes Porcellanschälchen,

Prüfung organischer Gemenge auf Salpeter,

lässt, wenn flüssig oder breiig, eintrocknen und erhitzt den Rückstand dann allmälig bis zum Glühen. Bei Vorhandensein von Salpeter oder einem salpetersauren Alkali überhaupt (ebenso von chlorsaurem Kali) tritt bei einem gewissen Zeitpunkt ein von Funkensprühen begleitetes Verglimmen ein, und der nach dem Erkalten mit Wasser aufgenommene Rückstand reagirt alkalisch (bei chlorsaurem Kali findet letzteres nicht statt, oder doch nur in sehr geringem Grade); wird die alkalische Flüssigkeit eingetrocknet und etwas von der trockenen Masse auf dem Oehre des Platindrahtes in die Weingeistflamme gehalten, so zeigt die letztere entweder eine violette (Kali) oder eine gelbe Färbung (Natron). Sind nun die eben beschriebenen Prüfungen affirmativ ausgefallen, so schreitet man zu weiterer Prüfung vor. Man verdünnt das Prüfungsobject, wenn es consistente Theile enthält, mit reinem Wasser, filtrirt, lässt die Flüssigkeit langsam verdunsten und nach angemessener Concentration langsam erkalten. Sind nach längerer Zeit keine Krystalle entstanden, so verdunstet man noch weiter und lässt abermals erkalten und zwar entweder bis zur Temperatur der äusseren Luft oder bei Sommerszeit durch Umgeben des Gefässes (ein Becherglas) mit einer Kältemischung (am bequemsten kaltes Wasser, worin man, nachdem das Becherglas hineingestellt worden, den vierten Theil vom Gewichte des Wassers Chlorkalium einträgt). Entstehen auch jetzt keine Krystalle, so vermische man die Flüssigkeit mit dem gleichen Volum höchst rectificirten Weingeistes, erwärme bis zum Sieden, filtrire, wenn nöthig, noch heiss und lasse erkalten. Die geringste Menge von auf die eine oder die andere Art gewonnenen Krystallen reicht aus zur Vornahme der oben beschriebenen Prüfung mit Eisenvitriollösung und concentrirter Schwefelsäure, ebenso zur Vornahme der Prüfung mit schwefelsaurer Anilinlösung (vgl. S. 48). — Die Kryställchen des Kalisalpeters erscheinen, unter der Lupe betrachtet, säulenförmig, die des Natronsalpeters rhomboëdrisch. Chlorsaures Kali giebt feine rhombische Tafeln oder Blättchen.

---

auf Sauerkleesalz,

Sauerkleesalz in organischen Gemengen ertheilt diesen jedenfalls eine saure Reaction; wird etwas von dem sauren Prüfungsobject eingetrocknet und schliesslich in einem Schälchen von Eisenblech verkohlt, so wird dabei kein Funkensprühen wahrgenommen, der Rückstand reagirt aber alkalisch. Wird etwas von dem Gemenge mit Wasser verdünnt, absetzen gelassen und filtrirt, so erzeugt das saure Filtrat in einer verdünnten Lösung von Chlorcalcium eine weisse Trübung, welche beim Zusatze von Essigsäure nicht verschwindet, wohl aber beim Zutröpfeln von Salzsäure. Ein nachheriger Zusatz von aufgelöstem essigsaurem Natron zu dieser letztern Lösung ruft die Trübung wieder hervor (vgl. S. 30).

---

auf Salmiak und

Salmiak lässt sich aus einem organischen Gemenge, nachdem dasselbe nöthigenfalls mit Wasser verdünnt und colirt, darauf bis zur Syrupsdicke abgedampft worden, am besten mittelst Weingeist ausziehen. Durch Abdestilliren oder Verdunstenlassen der weingeistigen Flüssigkeit und Eintrocknen, erhält man einen salzigen Rückstand, welcher in einem Reagircylinder mit Natronkalk erwärmt Ammoniakgas ausgiebt, das leicht durch den Geruch, die alkalische Reaction auf rothes Lackmuspapier und mittelst

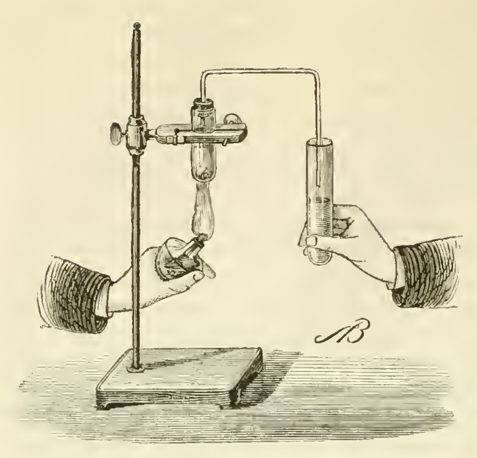


Fig. 12.

eines mit Salzsäure benässten Glasstabes erkannt werden kann, und lässt man den Dampf in einen kleinen Recipienten, worin etwas verdünnte salpetersaure Quecksilberoxydullösung enthalten, oberhalb der Flüssigkeit einströmen (Fig. 12), so entsteht in letzterer eine grauschwärzliche Trübung. Diese Prüfungen können mit einem aliquoten Theile des salzigen Rückstandes vorgenommen werden, und wenn dieselben affirmativ ausfallen, so kann der Rest, behufs quantitativer Bestimmung, in einem kleinen Destillirapparate (s. Fig. 9) im Chlorcalciumbade oder innerhalb des Drahtnetzes in gleicher Weise behandelt werden, wobei etwas stark verdünnte Salzsäure in dem Recipienten vorgeschlagen und von Zeit zu Zeit etwas warmes Wasser durch die lange Trichterröhre in den Kolben nachgegossen wird. Nach beendeter Destillation wird der noch saure Inhalt des Recipienten in einem tarirten Becherglase bis zur Trockene verdunstet und schliesslich das Gewicht des Rückstandes (Salmiak) bestimmt.

---

auf Barynmsalze.

Behufs der Erkennung von Chlorbaryum oder einem löslichen Baryumsalze überhaupt in einem organischen Gemenge, gleichviel welchen Ursprungs, stellt man zunächst nachstehenden vorläufigen Versuch an. Man verdünnt etwas von dem Gemenge mit viel destillirtem Wasser, lässt absetzen, filtrirt und giebt zu dem Filtrate verdünnte Schwefelsäure — die Anwesenheit eines löslichen Baryumsalzes giebt sich sogleich durch die Entstehung einer weissen Fällung zu erkennen, welche bei nachträglichem Zusatze sowohl von Salzsäure als auch von Salpetersäure nicht verschwindet, ebenso auch nicht durch verdünnte Kalilauge. Ist die Reaction eingetreten, so verfahre man behufs weiterer Prüfung folgendermaassen: Man verdünnt eine gewogene Menge von dem Prüfungsobjecte mit reinem Wasser, lässt absetzen, filtrirt oder colirt die klare Flüssigkeit, dunstet das Filtrat in einer Porcellanschaale ein und erhitzt den Rückstand in einer kleinen dünnen Schaale von Eisenblech allmälig stärker bis zur vollständigen Verkohlung. Zeigt sich hierbei zu irgend einem Zeitpunkte ein von Funkensprühen begleitetes Verglimmen, so deutet dieses auf die Anwesenheit eines Salpetersäuresalzes, und zwar auf salpetersauren Baryt, wenn nachträglich in dem Glührückstande sich zwar kein Chlorbaryum, aber kohlensaurer Baryt vorfindet. Der kohlige Rückstand wird nach dem Erkalten in einen Setzkolben gegeben, mit reinem Wasser übergossen, erwärmt, absetzen gelassen und die überstehende Flüssigkeit abfiltrirt. Von dem Filtrate werden zunächst kleine Antheile mit verdünnter Schwefelsäure und Höllensteinlösung geprüft — wenn Chlorbaryum darin enthalten, so entstehen

bei beiden Prüfungen weisse Niederschläge, welche bei nachherigem Zusatze von reiner Salpetersäure nicht verschwinden.

Unterscheidung des Chlorbaryums vom Chlorstrontium.

Möglicher Weise könnte die Ursache dieser Reactionen auch Chlorstrontium sein. Um daher, erforderlichen Falls, auch in dieser Beziehung keinen Zweifel zurückzulassen, kann man einen aliquoten Theil von der Flüssigkeit eintrocknen, den Rückstand mit Weingeist aufnehmen und diesen dann entzünden — Chlorstrontium wird von Weingeist reichlich aufgenommen und dieser brennt dann mit carminrother Flamme. Nimmt man nach dem Verlöschen den Rückstand mit Wasser auf, so kann diese Lösung noch weiter mit Gypslösung, Kieselfluorwasserstoffsäure und einer Auflösung von rothem chromsauren Kali geprüft werden. Das erstere Reagens bringt in Strontiumsalzlösung erst nach einer Weile und nur allmälig eine weisse Trübung hervor, die beiden letztern trüben nur die Baryumsalzlösung, nicht aber Chlorstrontium. Chlorcalciumlösung wird durch alle drei Reagentien nicht afficirt.

Quantitative Bestimmung des Chlorbaryums.

Hat sich die Anwesenheit von Chlorbaryum unzweifelhaft herausgestellt, so wird behufs der quantitativen Bestimmung, wenn solche gewünscht, die gesammte Flüssigkeit erwärmt und mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Der Niederschlag wird absetzen gelassen, die überstehende Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag in einem zuvor benässten doppelten Filter, von je gleicher Schwere, gesammelt, mit heissem Wasser vollständig ausgesüsst, sodass das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, dann scharf getrocknet und gewogen. Die gefundene Gewichtsmenge, mit 1,047 multiplicirt oder durch 0,955 getheilt, ergiebt die entsprechende Menge krystallisirten Chlorbaryums.

Specielle Erkennung des salpetersauren Baryts und Strontians.

Wenn, wie oben erwähnt, bei der Verkohlung ein von Funkensprühen begleitetes Verglimmen wahrgenommen wurde, so war das in der wässerigen Lösung vorhandene Baryumsalz, sofern in dieser bei der vorläufigen Prüfung mit verdünnter Schwefelsäure die Anwesenheit eines solchen sich kund gegeben, salpetersaurer Baryt, und der mit Wasser erschöpfte kohlige Rückstand enthält in solchem Falle kohlensauren Baryt. Um dieses zu constatiren, zieht man diesen Rückstand mit verdünnter Salzsäure aus, filtrirt, dampft zur Trockene ein und zieht den vorgängig fein zerriebenen Rest zunächst mit höchstrectificirtem Weingeiste, darauf mit reinem Wasser aus. Letztere wässerige Lösung wird nun Chlorbaryum enthalten, welches in dem zuvor angewandten starken Weingeiste kaum löslich ist, und kann in der wässerigen Flüssigkeit mit den geeigneten Reagentien (Gypslösung, Kieselfluorwasserstoffsäure, aufgelöstes rothes chromsaures Kali) leicht nachgewiesen werden. Wurde aber der salzige Rückstand durch Weingeist aufgenommen und brannte dieser letztere mit carminrother Flamme, so war es Chlorstrontium gewesen, das Salpetersäuresalz also salpetersaurer Strontian, welcher in Folge seiner Anwendung in der Feuerwerkerei ebenfalls eine Handelswaare ist.

Prüfung auf schwefelsauren Baryt und Strontian.

Wenn in einem Vergiftungsfall der Verdacht vorgelegen, dass die Vergiftung durch ein lösliches Baryumsalz geschehen, dem Kranken daher als Gegenmittel ein schwefelsaures Salz (Bittersalz, Glaubersalz) gereicht worden, und als Prüfungsobject nur Auswurfsstoffe oder Magencontenta vorliegen, so kann es wohl sein, dass in dem wässerigen Auszuge dieser letztern nichts von einem Baryumsalze sich vorfindet, weil dieses vollständig in gänzlich unlöslichen schwefelsauren Baryt übergegangen ist. In solchem Falle ist es nothwendig, zur nachträglichen Constatirung des verdächtigen Umstandes den unlöslichen Rückstand auf einen etwaigen Gehalt an letzterer Verbindung zu prüfen. Zu diesem Zwecke wird der unlösliche Rückstand, nach sorgfältigem Auswaschen zunächst mit destillirtem Wasser, darauf mit verdünnter Salzsäure und abermals mit Wasser, in einem flachen Schälchen aus Eisenblech eingeäschert, die Asche fein zerrieben, mit einer Lösung von kohlensaurem Natron ausgekocht und die Abkochung dann filtrirt. Das alkalische Filtrat wird zunächst mit Salzsäure angesäuert und mit einer Lösung von Chlorbaryum geprüft. Zeigt sich hierbei

keine Trübung, so war in dem also behandelten Rückstande keine Schwefelsäure, folglich auch kein schwefelsaurer Baryt enthalten. Dagegen beweist eine stattgefundene weisse Trübung unzweifelhaft die Anwesenheit von Schwefelsäure und sehr wahrscheinlich auch von schwefelsaurem Baryt. Man lässt in solchem Falle den ungelösten Rückstand nach der Abkochung mit kohlensaurem Natron absetzen, süsst ihn mit reinem Wasser aus bis zum Verschwinden aller alkalischen Reaction und behandelt ihn hierauf mit verdünnter Salzsäure. Die salzsaure Flüssigkeit wird abfiltrirt und ein kleiner Antheil davon mit verdünnter Schwefelsäure geprüft. Entsteht hierbei eine Fällung, so lässt man die gesammte übrige salzsaure Flüssigkeit zur Trockene verdunsten und prüft, ob der salzige Rückstand in höchstrectificirtem Weingeiste löslich ist oder nicht. Ist letzteres der Fall, so besteht derselbe wohl unzweifelhaft aus Chlorbaryum und es war folglich in dem Prüfungsobjecte schwefelsaurer Baryt enthalten. War aber der salzige Rückstand vom Weingeist aufgenommen worden, brennt letzterer dann mit rother Flamme und giebt nach dem Verlöschen das Zurückgebliebene mit Wasser eine Auflösung, worin aufgelöstes rothes chromsaures Kali und Kieselfluorwasserstoffsäure keine Fällung veranlassen, Gypswasser aber erst nach kurzer Weile einen weissen Niederschlag hervorbringt, so war es Chlorstrontium und es enthält folglich das Prüfungsobject schwefelsauren Strontian.

Prüfung auf kohlensauren Baryt,

Kohlensauren Baryt in organischen Gemengen erkennt man, wenn das durch Wasser erschöpfte Gemeng eingetrocknet, der Rückstand in einem flachen Schälchen von Eisenblech eingeäschert, die Asche mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und mit dem filtrirten Auszuge wie im Vorhergehenden verfahren wird.

---

auf Alaun.

Soll Alaun in Gemengen organischer Substanzen aufgesucht werden, so wird man je nach der Art dieser Gemenge verschieden verfahren. Ist das fragliche Prüfungsobject eine Flüssigkeit, z. B. Wein*), Bier u. dgl., so lässt man eine bestimmte Quantität davon in einem Becherglase bis auf etwa den sechsten Theil verdunsten, vermischt dann den Rest mit höchstrectificirtem Weingeist bis zum ursprünglichen Volum und stellt die Mischung durch 24 Stunden bei Seite. Man giesst hierauf die klare Flüssigkeit ab, spült den Bodensatz noch einige Male mit rectificirtem Weingeist aus, löst dann in heissem destillirtem Wasser, dem einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt worden, und filtrirt. Man prüft kleine Antheile von dem Filtrate (α) einzeln auf Schwefelsäure (den einen wesentlichen Bestandtheil jeden echten Alauns) mit Chlorbaryumlösung, auf Thonerde (den zweiten wesentlichen Bestandtheil) mit Salmiakgeist. Das erstere Reagens bewirkt bei Anwesenheit von Schwefelsäuresalzen (wovon übrigens geringe Mengen selten ganz fehlen dürften) einen Niederschlag (schwefelsauren Baryt), welcher durch verdünnte Salzsäure oder Salpetersäure nicht verschwindet; Aetzammoniak bewirkt bei Anwesenheit von Thonerde einen durchscheinenden voluminösen Niederschlag (Thonerdehydrat), welcher durch einen nicht allzugrossen Ueberschuss von Salmiakgeist nicht aufgelöst wird, wohl aber wenn man zu der ammoniakalischen Mischung tropfenweise verdünnte Aetzkalilösung hinzugiebt. Letzteres kann aber bei selten fehlender Anwesenheit anderer Erdsalze, welche in die alkalische Lösung nicht übergehen, erst dann mit Sicherheit wahrgenommen werden, wenn man die trübe alkalische Flüssigkeit filtrirt, dann von einer Lösung von Chlorammonium hinzufügt und erwärmt, oder auch das alkalische Filtrat mit reiner Salzsäure bis zum schwachen Vorwalten der Säure versetzt, hierauf Salmiakgeist zugiebt und

erwärmt — war Thonerde durch die Kalilauge gelöst worden, so wird diese in letzter Instanz wieder abgeschieden. Man kann auch einen Antheil von dem Filtrat α unmittelbar mit Aetzkalilösung bis zur stark alkalischen Reaction versetzen, abfiltriren, nun Chlorammoniumlösung zugeben und erwärmen, oder, wie auch im Vorhergehenden angegeben, mit Salzsäure ansäuern und hierauf mit Salmiakgeist alkalisch machen. — Sind diese Versuche affirmativ ausgefallen, so überlässt man den übrigen Theil von der filtrirten Flüssigkeit (α) in einem flachen Schälchen an einem mässig warmen Orte der Verdunstung — der Alaun scheidet sich in kleinen, aber deutlich erkennbaren oktaëdrischen Krystallen aus. Zeigen sich jedoch keine Krystalle, so versetze man die Flüssigkeit mit einer etwas reichlichen Menge reiner Salpetersäure, lasse in mässiger Wärme eintrocknen, nehme den Rückstand mit heissem Wasser auf, filtrire, wenn nöthig, und überlasse abermals der langsamen Verdunstung. Haben sich auch jetzt keine Krystalle eingestellt, so nehme man den in letzter Instanz verbliebenen Rückstand mit etwas essigsaurer Ammonflüssigkeit auf und lasse abermals langsam verdunsten — lassen sich nun oktaëdrische Kryställchen wahrnehmen, so war die Thonerde wesentlich als einfache schwefelsaure Thonerde anwesend.

*) Alaun soll ein sehr häufiges Zusatzmittel zu dem Rothwein sein, theils in der Absicht, die rothe Farbe desselben zu erhöhen, theils um ihm mehr Dauerhaftigkeit und einen zusammenziehenden Geschmack zu geben. Da die Bestandtheile des Alauns (Alkali, Schwefelsäure, Thonerde) ursprünglich auch in jedem Weine in geringer Menge enthalten sind, so muss man bei dessen Ermittelung besonders auf die Quantität Rücksicht nehmen, und kann zu diesem Behufe auch speciell folgendermaassen verfahren. Man macht eine angemessene Quantität, etwa 250 Gramme, von dem fraglichen Weine durch einen Zusatz von offic. reiner Salzsäure merklich sauer, erhitzt bis zum Sieden, giebt aufgelöstes Chlorbaryum hinzu, so lang als noch dadurch eine Trübung verursacht wird, lässt absetzen, sammelt den entstandenen Niederschlag in einem Filter, süsst gut aus, trocknet, glüht im offenen Platinschälchen, lässt erkalten und wägt. Die vom schwefelsauren Baryt abgeschiedene Flüssigkeit wird in einem dünnen Porcellanschälchen, worin man dieselbe allmälig nachgiesst, bis zur Trockene verdunstet und der Rückstand zuletzt bis zur vollständigen Verkohlung stärker erhitzt. Nach dem Erkalten wird verdünnte Schwefelsäure auf den Rückstand gegeben, das Gemisch wiederum eingetrocknet, dann mit Wasser heiss aufgenommen, filtrirt und das Filtrat der Selbstverdunstung überlassen. Bei Vorhandensein von Alaun entstehen kleine, aber deutlich ausgebildete oktaëdrische Krystalle. Oder man versetzt die schwefelsaure Flüssigkeit mit Aetzkalilösung in einigem Uebermaasse, erwärmt, lässt erkalten, filtrirt, macht das Filtrat mit Salzsäure sauer und dann mit Salmiakgeist alkalisch. Ein in letzter Instanz entstehender weisser gelatinöser Niederschlag kann unter diesen Umständen nur Thonerde sein. Dieser Niederschlag wird abfiltrirt, ausgesüsst, getrocknet, im bedeckten tarirten Tiegel vorsichtig geglüht und gewogen. 11 Theile sind = 100 Theilen krystallisirten Kalialauns und bedingen die Bildung von 94 Theilen schwefelsauren Baryts, dessen anfangs gewonnene Menge, bei wirklichem Vorhandensein von Alaun, wegen des natürlichen Gehalts des Weins an Schwefelsäuresalzen, dieses angeführte Verhältniss eher übersteigen wird, als umgekehrt.

Ermittelung von Alaun im Weine,

Ist das Prüfungsobject von consistenter Beschaffenheit, z. B. Mehl, Brot*), so übergiesst man 50—100 Gramme davon in einem kurzhalsigen Digerirkolben mit flachem Boden (Setzkolben) mit der dreifachen Menge offic. reiner Salzsäure (spec. Gew. 1,124), setzt einen Trichter auf den Kolben und digerirt im Sandbade oder über der Weingeistlampe mit untergesetztem Drahtnetze bei ganz mässiger Wärme und an einem Orte, wo die entweichenden sauren Dämpfe ohne Nachtheil sind, bis alles gleichförmig

in Mehl und Brot.

gelöst erscheint, giebt dann allmälig den dritten Theil von der verbrauchten Salzsäure offic. reine Salpetersäure zu und setzt bei offenem Kolben die Erwärmung fort, bis alle Salpetersäure zerstört ist. Man giesst hierauf in eine Porcellanschaale aus und erwärmt weiter, unter zuweiligem Zusatze von etwas warmem Wasser, so lange als noch merklich saure Dämpfe entweichen. Man lässt erkalten, verdünnt mit Wasser, filtrirt und prüft zunächst einen aliquoten kleinen Theil von dem sauren Filtrate mit Chlorbaryumlösung auf Schwefelsäure. Keine (was kaum je der Fall sein dürfte) oder eine wenig erhebliche Reaction weist auf die Abwesenheit eines Schwefelsäuresalzes, folglich auch von Alaun, hin. Eine erhebliche Reaction dagegen beweist die Anwesenheit eines Schwefelsäuresalzes, welches möglicher Weise Alaun sein kann. In diesem letzteren Falle wird, behufs weiterer Prüfung, der übrige grössere Antheil von der sauren Flüssigkeit in einen Setzkolben mit Aetzkalilösung (welche für sich mit einem geringen Uebermaasse von Chlorammoniumlösung vermischt keinen Niederschlag giebt) in einigem Ueberschusse versetzt. Man verschliesst den Kolben, lässt den etwaigen Niederschlag sich ablagern, giesst dann in einen anderen Kolben klar ab, giesst etwas Wasser auf den Bodensatz und filtrirt. Die gesammte alkalische Flüssigkeit wird nun mit einer dem vorhandenen Ueberschusse an Aetzkali angemessenen Menge von aufgelöstem Chlorammonium vermischt und die Mischung unverschlossen an einem warmen Ort bei Seite gestellt; oder man säuert die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure an, giebt dann Aetzammoniak in geringem Uebermaasse hinzu und stellt, wie soeben angegeben, die Mischung lose verschlossen an einem warmen Ort bei Seite. Bei Anwesenheit von Alaun, folglich von Thonerde, entsteht ein Niederschlag, welcher aus Thonerdehydrat und, wenn das Prüfungsobject Mehl oder Brot gewesen, aus phosphorsaurer Thonerde besteht. Wird nun dieser Niederschlag absetzen gelassen, die überstehende Flüssigkeit abgegossen, darauf Wasser aufgegeben, abermals absetzen gelassen, abgegossen, beides noch einige Male wiederholt, der Bodensatz hierauf unter Erwärmung durch Zutröpfeln von verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit etwas schwefelsaurem Ammon versetzt, durch Verdunsten concentrirt, heiss bis zur beginnenden Trübung mit Weingeist vermischt und endlich erkalten gelassen, so krystallisirt Ammoniakalaun heraus, welcher als solcher an der Krystallform leicht erkenntlich.

Specielle Prüfung von Brot auf Alaungehalt.

*) Der Zusatz von Alaun zum Brotteige soll besonders in England sehr üblich sein (vgl. v. Liebig in s. Chem. Briefen. 1859. 2. S. 162) in der Absicht, ein weisseres lockreres Gebäck zu erzeugen, ganz besonders aber, wenn das zu verwendende Mehl in Folge unsorgsamer Behandlung und Aufbewahrung mehr oder weniger verdorben erscheint und einen übel beschaffenen Teig ergiebt. Die verschiedenen Angaben über die Verhältnisse des zur Hebung dieses Uebelstandes in Anwendung kommenden Alaunzusatzes schwanken zwischen $\frac{1}{127}$ und $\frac{1}{967}$ des angewandten Mehls oder $\frac{1}{135}$ bis $\frac{1}{1077}$ des daraus zu erzielenden Brotes. Dass aber ein dauernder Genuss solchen Brotes nicht ohne Nachtheil für die Gesundheit bleiben könne, liegt auf der Hand.

Behufs specieller Prüfung von Brot nach dieser Richtung hin kann entweder das oben mitgetheilte Verfahren, oder auch das nachstehende (mit welchem, wenn erforderlich, die gleichzeitige Forschung auf Kupfervitriol verbunden werden kann, vgl. § 80. 3. Anm.) befolgt werden. 125 Gramme von dem fraglichen Brote werden stark ausgetrocknet, darauf zu feinem Pulver zerrieben, dieses mit reichlich 3 Gramm wasserleerem kohlensaurem Natron innig gemischt und diese Mischung in einer offenen Schaale von Eisenblech über der Gasflamme oder über Kohlenfeuer unter Umrühren bei nach und nach bis zum Glühen

gesteigerter Hitze vollständig verkohlt. Der kohlige Rückstand wird in einer Porcellanschaale mit ächter Porcellanglasur mit einer Mischung aus 60 Gramm Wasser, 15 Gramm offic. reiner Salzsäure und 1 Gramm chlorsaurem Kali übergossen, das Ganze unter Umrühren bis nahe zur Trockene verdunstet, darauf mit heissem Wasser aufgenommen, filtrirt und der Rückstand im Filter mit destillirtem Wasser ausgesüsst. Die gesammte saure Flüssigkeit wird bis auf etwa 30 Gramm eingeengt und der Rückstand mit Chlorbaryumlösung geprüft: entsteht keine oder doch nur eine sehr unbedeutende Fällung, so ist anomale Schwefelsäure, folglich auch Alaun in dem fraglichen Brote nicht vorhanden. Gegenfalls wird der heissen Flüssigkeit so lang Chlorbaryumlösung zugesetzt, als noch Trübung eintritt. Man lässt absetzen, giebt den Niederschlag auf ein vorher genässtes Filter, süsst aus, trocknet, glüht und wägt. Das Gewicht ergiebt durch 2,91 getheilt oder mit 0,3433 multiplicirt die entsprechende Menge wasserleerer Schwefelsäure. Aus der mit Chlorbaryum ausgefällten Flüssigkeit wird hierauf zunächst durch verdünnte Schwefelsäure der überschüssige Baryt abgeschieden, die heisse Flüssigkeit abermals filtrirt und das Filtrat mit reiner Aetzkalilösung etwas übersättigt. Man lässt in dem verschlossenen Gefässe absetzen, giesst dann die klare Flüssigkeit ab, filtrirt den Rest, säuert das Filtrat mit Salzsäure schwach an und giebt dann Aetzammoniak in einigem Uebermaasse hinzu. Ein eingetretener Niederschlag besteht aus Thonerdehydrat und phosphorsaurer Thonerde (vgl. S. 56).

Anderweitige Reagentien auf Alaun im Brote.

Ausserdem hat auch E. Hadon auf die Eigenschaft der Thonerde, sich leicht mit Farbstoffen zu verbinden, nachstehende sehr einfache qualitative Prüfung von Brot auf Alaungehalt gegründet. Man bereitet eine Abkochung von Campeschenholz, filtrirt, verdünnt das Filtrat mit Wasser, so dass die Flüssigkeit nur mässig gefärbt erscheint, und legt eine Scheibe von dem verdächtigen Brote darauf, so dass diese aufschwimmt. Nach etwa 12 Stunden erscheint das Brot, wenn Alaun darin enthalten, deutlich gefärbt (die Reaction soll bei 1 Alaun auf 900 verarbeiteten Mehls noch erkennbar sein), während es sonst seine reine Farbe beibehält (vgl. Erdm. Journ. f. prakt. Chem. B. 72. S. 378). — C. Moffat benutzt zu gleichem Zwecke eine geistige Tinctur von Campescheholz (in dem Verhältnisse von 1 : 32 bereitet). Brot, ebenso Mehl, welche keinen Alaun enthalten, färben sich mit dieser Tinctur in Berührung nur blass strohgelb, dagegen dunkelroth bei Anwesenheit von Alaun. — L. A. Buchner theilt über diese letztere Prüfungsweise des Mehls auf Alaun folgendes mit: Wenn man auf mit dem Finger etwas zusammengedrücktes Mehl, gleichviel ob Weizenmehl oder Roggenmehl, einen Tropfen von der Campeschenholztinctur fallen lässt, so entsteht ein bräunlichgelber Flecken, wenn das Mehl alaunfrei ist. Gegenfalls nimmt der durch die Tinctur erzeugte Flecken, wenn die Alaunmenge nicht weniger als 1 bis 2 Procent beträgt, eine graulichblaue oder grauviolette Farbe an. Bei $^1/_2$ Procent Gehalt war der von der Tinctur bewirkte röthlichgelbe Flecken mit einem graublauen Saume umgeben, und auf dem Flecken selbst konnte man mittelst der Lupe deutlich blaue Punkte erkennen; bei $^1/_4$ Procent war der graublaue Rand nicht mehr deutlich sichtbar, wohl aber konnten bei aufmerksamer Beobachtung mit der Lupe noch einzelne kleine blaue Punkte im gelben Flecken wahrgenommen werden, und es ist, wie Buchner bemerkt, dies wohl die äusserste Grenze der Wahrnehmung eines Zusatzes von Alaun zum Mehle nach diesem Verfahren (N. Repertor. f. Pharmac. 1872. u. Pharm. Centralh. 1872. S. 154).

Prüfung des Mehls auf betrügerische Zusätze von Erdsalzen.

Zusätzlich sei hier noch erwähnt, dass auch der Fall vorgekommen, dass Getreidemehl, um das Gewicht zu vermehren, mit schwefelsaurem Baryt (gemahlener Schwerspath) betrügerischer Weise vermischt worden. Solche Verfälschung und andere ähnliche (z. B. mit gemahlenem Gyps und gemahlener Knochenerde) wird aber leicht folgendermaassen im Allgemeinen und insbesondere erkannt. Man giebt 5 bis 10 Gramme von dem vorgängig wohl ausgetrockneten fraglichen Mehl in ein flaches dünnes Schälchen aus Eisenblech, erhitzt dieses über der Lampe mit doppeltem Luftzuge allmälig bis zum Glühen und unterhält dieses unter zuweiligem Umrühren mit einem eisernen Draht bis alles kohlige verschwunden. Man lässt dann erkalten und wägt den Rückstand. Mehl, welches frei ist von anorganischen Zuthaten darf nur etwa 1 Procent des angewandten

Gewichts an Asche zurücklassen; ein erhebliches Mehr lässt auf das Gegentheil schliessen. Man giebt in solchem Falle, behufs näherer Prüfung, die Asche in eine kleine Kochflasche, übergiesst mit reinem Wasser, kocht, lässt absetzen, giesst oder filtrirt von der überstehenden Flüssigkeit einen Theil ab und prüft nach vorgängiger Ansäuerung mit Essigsäure einzelne Antheile mit Lösungen von oxalsaurem Ammon und von Chlorbaryum — eine in beiden Fällen entsprechende Trübung giebt die Anwesenheit von Gyps zu erkennen. — Man giebt auf den Rückstand im Kölbchen wiederum etwas Wasser, säuert stark mit reiner Salzsäure an, kocht abermals, lässt absetzen, filtrirt und giebt zu dem Filtrate Aetzammoniakflüssigkeit bis zur alkalischen Reaction — eine sehr reichliche weisse Trübung und Fällung würde auf phosphorsauren Kalk (Knochenasche, gemahlene weissgebrannte Knochen) hinweissen. Ist eine reichliche Fällung der Art jedoch nicht eingetreten, so wird die jedenfalls etwas trübe ammoniakalische Flüssigkeit abfiltrirt und kohlensaures Ammon hinzugegeben — eine nun eintretende reichliche weisse Fällung würde das Vorhandensein einer kohlensauren alkalischen Erde (z. B. kohlensaurer Kalk) verrathen. — Sind diese speciellen Prüfungen ohne Resultat geblieben, so wird auf den in der Kochflasche ungelöst verbliebenen Antheil der Asche, nachdem die saure Flüssigkeit soweit wie thunlich abgegossen worden, ein Uebermaass von einer Lösung von reinem kohlensaurem Natron gegeben, von Neuem gekocht, die trübe alkalische Flüssigkeit abfiltrirt und alles Ungelöste durch wiederholtes Aufgeben von Wasser in das Filter gespült. Nach Abfluss der Flüssigkeit wird der Rückstand im Filter wiederholt mit Wasser ausgesüsst, bis das Abfliessende eine alkalische Reaction nicht mehr wahrnehmen lässt. Man übergiesst dann das Filter behutsam mit erwärmter verdünnter Salzsäure, lässt die saure Flüssigkeit in ein besonderes Gefäss abfliessen und giebt dann verdünnte Schwefelsäure hinzu — eine weisse Fällung giebt die Anwesenheit von Baryt zu erkennen. Es erübrigt nur noch Schwefelsäure nachzuweisen, was auf die Weise geschieht, dass man das bei Seite gestellte alkalische Filtrat zunächst mit reiner Salzsäure übersättigt, darauf Chlorbaryumlösung hinzugiebt. — Wenn der Aschenrückstand des Mehls sich als ein abnormer herausgestellt, vorstehende Prüfungen aber nichtsdestoweniger ohne Resultat geblieben, so könnte jene Asche wohl zum grossen Theil von einer bedeutenden Abnutzung schlecht beschaffener Mühlsteine herrühren, was sich auch durch Knirschen des Mehls zwischen den Zähnen zu erkennen geben würde.

Ermittelung von chromsaurem Kali.

Die Gegenwart von chromsaurem Kali in organischen Gemengen giebt sich schon durch die gelbe oder orange Färbung derselben, das Verschwinden solcher Färbung und deren Uebergang in grüne beim Hinzumischen von wässeriger schwefeliger Säure zu erkennen. Ganz unzweideutig lässt sich aber die Chromsäure nachweisen, wenn man etwas von der verdächtigen Substanz in einer Porcellanschaale eintrocknen lässt, den Rückstand mit dem doppelten Gewichte eines Gemisches aus gleichen Theilen wasserleeren kohlensauren Natrons und salpetersauren Kalis vermischt, die Mischung erwärmt und in kleinen Antheilen in einen bereits bis zum schwachen Glühen erhitzten Chamotte- oder Porcellantiegel einträgt. Man giesst die heissflüssige Masse in einen eisernen Mörser oder auf ein Eisenblech aus und lässt erkalten. Bei Anwesenheit von Chromsäure erscheint die erkaltete Masse gelb gefärbt und löst sich auch mit solcher Farbe in Wasser auf. Wird nun die gelbe Flüssigkeit in einem Becherglase behutsam mit dreifach gewässerter Schwefelsäure in einigem Uebermaasse versetzt, so geht die gelbe Farbe in eine orange über und wird endlich grasgrün, wenn man wässerige schwefelige Säure oder von einer Lösung von schwefeligsaurem Natron oder endlich auch unter Erwärmung Weingeist hinzutröpfelt. Die grüne Mischung wird nach Zusatz von etwas Wasser bis zum Sieden erhitzt, Aetzammoniak in Uebermaass hinzugegeben

und mit der Erwärmung fortgefahren, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit farblos geworden. Alles Chrom ist nun als Chromoxydhydrat abgeschieden; letzteres wird sorgfältig ausgesüsst, dann getrocknet und durch vorsichtiges Glühen in wasserleeres Chromoxyd übergeführt. Das Gewicht dieses letztern ergiebt durch Multiplication mit 1,306 die entsprechende Menge Chromsäure, mit 1,931 die entsprechende Menge rothen chromsauren Kalis.

Ist die Menge der organischen Stoffe in dem Prüfungsobjecte von sehr erheblichem Betrage, so kann man auch folgendermaassen verfahren. Man verdünnt mit destillirtem Wasser, macht durch tropfenweisen Zusatz von Aetzkalilauge schwach alkalisch, giesst auf ein leinenes Seihetuch, concentrirt die abgeflossene Flüssigkeit durch Verdunsten und vermischt dann den Rückstand in einem Setzkolben mit höchst rectificirtem Weingeiste. Man lässt absetzen, giesst nach längerer Zeit die überstehende Flüssigkeit ab, süsst den Bodensatz einige Male mit Weingeist aus und lässt trocken werden. Man prüft hierauf den trocknen Rückstand, welcher bei Vorhandensein von chromsaurem Alkali gelb sein wird, mit Salzsäure und Weingeist (vgl. S. 50), oder behandelt ihn mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali wie oben angegeben.

Boettger's Probe auf Chromsäure.

Als sehr empfindliches Reagens zur Erkennung auch sehr geringer Spuren von Chromsäure empfiehlt R. Boettger wasserstoffhyperoxydhaltigen Aether (sogenannten Ozonäther), welchen man sehr leicht darstellt, indem man in einem Setzkölbchen Baryumhyperoxydhydrat mit reinem Aether übergiesst, in Zwischenräumen unter Umschütteln und zuweiligem Eintauchen des Gefässes in kaltes Wasser, behufs Abkühlung, stark verdünnte Salzsäure hinzutröpfelt, schliesslich durch ruhiges Hinstellen den Aether sich absondern lässt und dann behutsam abgiesst (vgl. Polytechn. Notizbl. 1869. S. 320). So dargestellt lässt sich das Präparat unbegrenzt lang aufbewahren. Es färbt sich beim Schütteln mit einer nur eine Spur freier Chromsäure enthaltenden wässerigen Flüssigkeit schön dunkelblau in Folge der Bildung von Ueberchromsäure. (Eine alkalische Flüssigkeit muss zuvor durch Zutröpfeln von dreifach-gewässerter Schwefelsäure angesäuert und, wenn dabei salpetrige Säure auftritt, bis zur Austreibung dieser letztern erwärmt und dann erkalten gelassen werden.)

V. Metalloide.

Zu den Metalloiden in strengem Sinne gehören Phosphor, Stickstoff, Wasserstoff, Bor und Kiesel. Es sind einfache, d. h. bis dahin unzerlegte Stoffe, welche bezüglich ihres allgemeinen chemischen Verhaltens den Metallen sich anschliessen, daher auch der obige Name*), denn, wie viele von den letzteren, treten sie nur als Träger, aber niemals als Erreger der Säuerung auf. Von diesen Metalloiden kommt aber in forensisch-chemischer Beziehung nur Phosphor in Betracht, daher auch hier nur von diesem die Rede sein soll.

*) Unpassend wird zuweilen der Name Metalloide auch zur Bezeichnung der Alkalimetalle gebraucht, denn diese sind keine metallähnlichen Körper, sondern wirk-

liche Metalle. Für nicht minder unpassend halte ich aber auch die Anwendung desselben Namens zur Bezeichnung der Nichtmetalle oder Ametalle im Allgemeinen, denn zu dieser Gruppe von chemischen Elementen gehören auch sehr viele von diesen letztern, welche in chemischer wie in physikalischer Beziehung mit den Metallen nichts gemein haben, daher auch nicht als metallähnlich bezeichnet werden können, so Sauerstoff, Chlor, Brom u. s. w.

Phosphor.

Vorkommen und giftige Eigenschaften des Phosphors.

§ 33. Der **Phosphor** kommt natürlich nur oxydirt als Phosphorsäure vor, wird aus dieser durch Desoxydation mittelst Kohle auf trockenem Wege abgeschieden und ist gegenwärtig eine sehr verbreitete Handelswaare, theils in reiner Form, theils als Gemengtheil der zündenden Masse der sogenannten Reibzünder oder Streichhölzchen. Der Phosphor ist eine höchst energisch wirkende Substanz, deren Handhabung grosse Vorsicht erfordert. Ausserhalb Wasser zwischen den Fingern eine kurze Weile gehalten, ebenso bei gelindem Reiben kann er sich leicht entzünden und dabei sehr bösartige Brandwunden veranlassen, gegen welche, nach sorgfältigem Waschen mit reinem Wasser, ein Liniment aus Leinöl und Kalkwasser das zweckmässigste Heilmittel ist. Innerlich genommen, sei es nun rein oder in Lösung, besonders in ätherischer (*Aether phosphoratus*), woraus derselbe durch die wässerigen Flüssigkeiten der innern Wege äusserst fein zertheilt abgeschieden wird, und ebenso in dem eigenthümlichen Zustande der feinen Vertheilung, wie er sich in der Masse der Streichhölzer und in dem als Rattengift angewandten Phosphorteige vorfindet, übt er auch in sehr schwacher Dose eine tief eingehende Reaction auf den lebenden Körper aus und ruft sehr leicht tödtliche Zufälle hervor. In Folge einer chemischen Wechselwirkung zwischen demselben und dem Alkali des Blutes wird er in unterphosphorige Säure und Phosphorwasserstoff übergeführt, welche, in den Strom des Blutkreislaufs übergehend, das im Blute gelöste Sauerstoffgas absorbiren und hierdurch die gewaltigste Störung in den Functionen dieses allgemeinen Nährmittels der Organe veranlassen. Im minder zertheilten und eingehüllten Zustande genossen kann Phosphor leicht in kleinen Partikeln in den Schleimhäuten und den Falten der Speiseröhre, der Magenwände sich festsetzen und in Folge von Säurebildung auf Kosten des eingeathmeten Sauerstoffs wohl auch örtliche Aetzungen veranlassen. — In öliger Lösung (*Oleum phosphoratum*) in den Magen gebracht, wird Phosphor, wie Husemann und Marmé durch Versuche mit Thieren nachgewiesen, als solchen resorbirt und lässt sich in der Leber und im Herzen der vergifteten Thiere nach dem Verfahren von Mitscherlich nachweisen (vgl. Wiggers's Jahresb. 1866. S. 394).

Gegenmittel.

Orfila empfahl als chemisches Gegengift bei Vergiftungen durch Phosphor gebrannte Magnesia mit Wasser zu einer Milch zerrührt. Da aber die Wirkung dieses Körpers lediglich nur eine säuretilgende ist, und derselbe weder die Bildung von Phosphorwasserstoff verhindert (wohl eher begünstigt), noch auch den bereits gebildeten beseitigt, so dürfte dessen heilsame Wirkung in den meisten Fällen wohl eine sehr zweifelhafte sein. Wirksamer dagegen ist sicherlich eine Mischung aus gebrannter Magnesia und Chlorwasser in dem Verhältnisse von 1 : 8 oder 1 : 12, oder noch besser von Magnesiamilch (vgl. S. 17) mit Chlorwasser, etwa zu gleichen Theilen. Diese Mischung enthält neben säurefreiem Magnesiahydrat auch unterchlorigsaure Magnesia, wirkt demnach sowohl säuretilgend als auch oxydirend und hebt hierdurch die schädliche Wirkung sowohl der unterphosphorigen Säure, als auch des Phosphorwasserstoffs auf, ohne selbst nach-

theilig zu wirken. — Im Bulletin de Thérapie 1868 ist eine Vergiftung durch Köpfe von Phosphorreibzündern (120—150) beschrieben, welche durch den Genuss von Terpentinöl (15 Gramme mit $^1/_2$ Liter Wasser geschüttelt) in ihren Wirkungen gehemmt wurde und mit Genesung verlief (vgl. Wiggers's Jahresb. 1868, S. 461; 1869, S. 466, ferner 1870, S. 517).

Eigenthümlichkeiten des Phosphors und Verhalten zu Reagentien.

§ 34. Der Phosphor ist bei gewöhnlicher Temperatur starr, kommt gewöhnlich in cylindrischen Stücken von $^1/_4$ Zoll Dicke und wohl auch darüber vor, kann aber auch in jeder andern Form, als Klumpen, Pulver u. s. w., sich darbieten. Er ist farblos oder schwach gelblich gefärbt, wachsglänzend, durchscheinend oder oberflächlich undurchsichtig und weiss oder röthlichgelb, je nachdem er kürzere oder längere Zeit unter Wasser bei Ausschluss oder bei Zutritt des Lichts aufbewahrt worden. Er verdampft an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur und leuchtet dabei im Finstern mit blassgrünlichweissem Lichte (daher auch der Name) und verbreitet einen charakteristischen knoblauchartigen Geruch; mit Höllensteinlösung getränktes weisses Fliesspapier wird innerhalb solchen Dampfes schwarz. Gleichzeitig findet aber auch Oxydation statt und der Phosphor zerfliesst endlich zu einer syrupigen sehr sauren Flüssigkeit, welche ein Gemeng aus wässeriger Phosphorsäure und phosphoriger Säure ist, und worin letztere sehr leicht durch Lösungen von Höllenstein, Quecksilberchlorid (Aetzsublimat), ebenso durch nascirenden Wasserstoff erkannt werden kann.

In Höllensteinlösung entsteht dadurch allmälig ein schwarzer Niederschlag, ein Gemeng aus metallischem Silber und Phosphorsilber.

In Aetzsublimatlösung bringt phosphorige Säure bald oder nach kurzer Weile, besonders beim Eintauchen des Reagircylinders in heisses Wasser, einen weissen (Calomel) und, wenn sie in grossem Uebermaasse zugesetzt wird, schliesslich einen grauen Niederschlag (metallisches Quecksilber) hervor.

Wasserstoff im Momente des Auftretens veranlasst innerhalb einer phosphorige Säure haltigen Flüssigkeit die Entstehung von Phosphorwasserstoffgas, welches, dem übrigen Wasserstoffgase sich beimengend, demselben charakteristische Eigenthümlichkeiten ertheilt (vgl. w. u.).

Ist die Menge des Phosphors, welche der Luft ausgesetzt ist, einigermaassen erheblich und die Temperatur der Luft nicht sehr niedrig, so kann die in Folge der auf der Oberfläche des Phosphors vor sich gehenden langsamen Oxydation sich entwickelnde Wärme dessen Temperatur allmälig so weit sich steigern, dass er schmilzt (40—44° C.) und endlich sogar Feuer fängt (60° C.), d. h. unter Feuererscheinung zu Phosphorsäure sich oxydirt. Daher die nothwendige Vorsicht, den Phosphor unter Wasser aufzubewahren. — Wasser wird durch Phosphor nicht zersetzt, doch erleidet derselbe auch unter Wasser eine langsame Oxydation auf Kosten der vom Wasser absorbirten Luft; daher auch Wasser, innerhalb welchem Phosphor aufbewahrt ist, schwach sauer reagirt, Silberlösung schwärzt und Aetzsublimatlösung weiss trübt. Auch hindert die Wasserbedeckung nicht die Verdunstung, wie man sich leicht durch den Geruch und durch mit Höllensteinlösung getränktes Papier, welches man in einem solchen Gefässe oberhalb der Wasserfläche aufhängt und längere Zeit darin verharren lässt, überzeugen kann.

Phosphor

Bei der Siedehitze des Wassers, d. h. wenn Phosphor innerhalb siedenden Wassers sich befindet, ist die Verdunstung desselben natürlicher Weise noch weit bedeutender, obwohl dessen eigene Siedetemperatur (290° C.)

destillirt mit Wasserdämpfen über,

eine verhältnissmässig sehr hohe ist. Wird daher in einem geeigneten Destillationsapparate Wasser, worin man etwas Phosphor gethan, in dauerndem Sieden erhalten, so geht mit den Wasserdämpfen auch Phosphordampf über und verdichtet sich in dem Recipienten unterhalb des Wassers zunächst zu flüssigem, sodann zu festem Phosphor. Gleichzeitig enthält das wässerige Destillat aber auch etwas phosphorige Säure, welche durch Oxydation eines Theils der Phosphordämpfe auf Kosten der innerhalb des kältern Kühlrohres befindlichen atmosphärischen Luft entstanden ist. Daher auch, wenn diese Operation an einem verfinsterten Orte vorgenommen wird, innerhalb dieses Theils des Kühlrohres ein phosphorisches Leuchten dauernd sich wahrnehmen lässt, wofern solche Stoffe nicht gleichzeitig vorhanden sind, deren Dämpfe das Leuchten des Phosphordampfes verhindern (Weingeist, Aether, Kreosot, Phenylsäure, flüchtige Oele, Kampher). Auf dieses Verhalten des Phosphors gründet sich das von E. Mitscherlich angegebene Verfahren zur Ausmittelung von Phosphor in organischen Gemengen, wovon später die Rede ist.

diffundirt im Wasserstoffgasstrom.

Lässt man aus einem Wasserstoffgas entwickelnden Apparate das Wasserstoffgas durch ein horizontales, am äusseren Ende etwas aufwärts gebogenes und hier in eine feine Oeffnung ausgehendes Rohr, worin bei a (Fig. 13) etwas Baumwolle eingeschoben ist, sehr langsam ausströmen und zündet es an, so brennt es, wenn rein, mit kaum sichtbarer farbloser Flamme. Hat man aber in das horizontale Gasausführungsrohr, vor dem Einschieben der Baumwolle, ein Stückchen Phosphor, etwa von der Grösse eines Nadelkopfes gegeben, so diffundirt Phosphordampf in den Gasstrom und das entzündete Gas brennt nun mit sichtbarer grünlicher Flamme, wie ausserordentlich gering auch die Menge des dem Wasserstoffgase beigemengten Phosphordampfes war; denn man kann den Versuch stundenlang fortsetzen, ohne dass sich eine merkliche Verminderung des Phosphorstückchens wahrnehmen lässt. Dieselbe Erscheinung zeigt sich ebenfalls, wenn man das Wasserstoffgas durch Wasser, worin Phosphor längere Zeit verweilt, oder durch ein breiiges Gemenge organischer Substanzen, worin Phosphortheilchen suspendirt sind, strömen lässt;

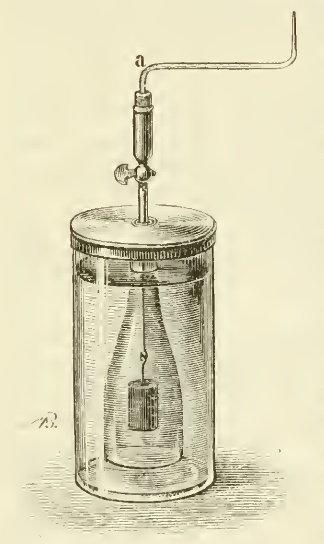


Fig. 13.

ebenso, wenn Phosphor in Substanz innerhalb der Wasserstoff entwickelnden Mischung (reines Zink und verdünnte reine Schwefelsäure) sich befindet, und noch mehr, wenn dieser noch so kleine Spuren von phosphoriger Säure zugefügt werden, indem letztere, wie bereits erwähnt, durch den nascirenden Wasserstoff in Wasser und Phosphorwasserstoff übergeführt wird (was mit Phosphorsäure durchaus nicht geschieht und einen wichtigen Unterschied zwischen dieser und der Arsensäure abgiebt), und auch von letzterer die kleinste Menge hinreicht, um der Wasserstoffgasflamme die grünliche Färbung zu ertheilen. Diese eigenthümliche Färbung der Wasser-

stoffgasflamme wird aber ganz besonders deutlich wahrgenommen, wenn, nach J. Dalmon's Vorschlag, über die Flamme eine lange ziemlich enge Glasröhre geschoben wird, und hat man im letztern Falle die Röhre im Innern mit etwas Wasser befeuchtet, so giebt dieses bei nachträglicher Prüfung mit verdünnter Höllensteinlösung einen braunen, bald schwarz werdenden Niederschlag von Silber und Phosphorsilber (vgl. Zeitschr. f. anal. Chemie 1871, S. 132). — Auch diese charakteristische Eigenthümlichkeit des Phosphors kann in gewissen Fällen zur Erkennung kleiner Mengen von Phosphor und ebenso von phosphoriger Säure benutzt werden, und es beruht darauf das Phosphorausmittelungsverfahren von Dusart und Blondlot.

Benutzung solchen Verhaltens zur Ermittelung geringer Spuren von Phosphor.

§ 35. Wird der phosphordampf- oder phosphorwasserstoffgashaltige Wasserstoffgasstrom durch eine verdünnte Höllensteinlösung geleitet, so färbt sich diese allmälig schwarz, und es entsteht ein schwarzer Niederschlag, welcher ein Gemeng ist aus metallischem Silber und Phosphorsilber, gleichzeitig wird aber auch ein kleiner Theil des Phosphors zu Phosphorsäure oxydirt, welche in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Auch dieser schwarze Niederschlag giebt, wenn er in einen Wasserstoff entwickelnden Apparat gebracht wird, Phosphor an den Wasserstoff ab, und es erhält das Gas dadurch die Eigenschaft, mit grünlicher Flamme zu brennen. Blondlot, welcher zuerst diese Thatsache beobachtete, hat dieselbe benutzt, um zunächst kleine Mengen von Phosphor oder phosphoriger Säure aus solchen organischen Gemengen, deren gewisse Gemengtheile (Weingeist und ätherische Substanzen, albuminöse Stoffe und vor allem der sehr complexe Inhalt des Verdauungscanals) die unmittelbare Erscheinung der Grünfärbung der Flamme des austretenden und nachträglich entzündeten Wasserstoffgases verhinderten, in eine diese Reaction ermöglichende Form überzuführen.

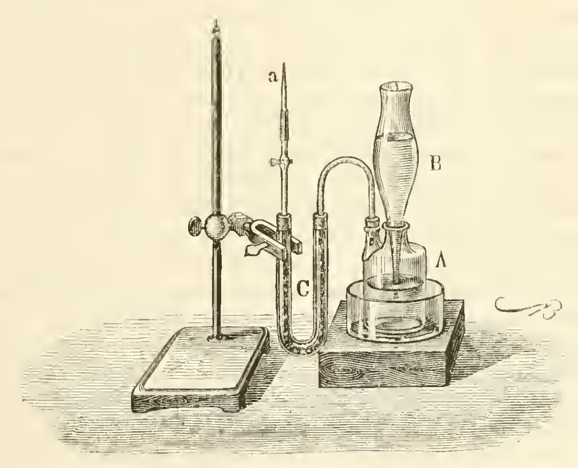


Fig. 14.

Fig. 14 stellt mit geringer Abänderung den Apparat dar, dessen sich Blondlot zu diesem Zwecke bediente. In die Flasche A (dieselbe steht in einem weiten Gefässe, um, nach Bedürfniss, durch Umgeben mit kaltem Wasser eine Abkühlung zu bewirken) werden Bruchstücke von reinem Zink gegeben.

darauf die luftdicht schliessende Allonge B eingesetzt und die Flasche mit dem U-förmigen Rohre C, welches mit Kalilauge getränkte Bimmssteinstücke enthält, verbunden. In den zweiten Schenkel dieses letztern ist ein mit einem Hahne versehenes Glasrohr eingepasst, worauf mittelst eines Stückchens Kautschukrohres die von einem Löthrohre entnommene Löthrohrspitze mit Platinaende a aufgesetzt ist. Bei Ausführung des Versuchs wird zunächst bei geöffnetem Hahne die Flasche A durch die Allonge B mit verdünnter (1 : 5) reiner Schwefelsäure ziemlich vollgefüllt, sodann nach einiger Weile der Hahn geschlossen. Das sich nun weiter entwickelnde Wasserstoffgas treibt die Flüssigkeit aus A in B hinauf. Ist letzteres gefüllt, so überzeugt man sich zunächst von der Reinheit des Zinks, indem man den Hahn ein wenig öffnet und nach einer kurzen Weile das austretende Gas anzündet — zeigt die Flamme keinerlei Färbung, so ist das Zink rein, folglich auch frei von Phosphor. Man öffnet nun den Hahn weiter, damit die Flüssigkeit aus B schnell herabfliesse, schliesst dann wieder ab, schüttet den in Wasser suspendirten, auf Phosphor zu prüfenden Niederschlag in die Allonge ein und spült mit etwas Wasser nach. Sobald der Apparat wieder mit Wasserstoffgas gefüllt ist, öffnet man den Hahn von Neuem, zündet das ausströmende Gas an und regulirt den Hahn so, dass nur eine kleine Flamme sich zeigt. In ganz kurzer Zeit wird nun, wenn Phosphor vorhanden und nachdem das im U-förmigen Rohre enthaltene reine Wasserstoffgas verbrannt ist, die Reaction eintreten, und zwar ganz besonders deutlich, wenn man die Flamme mit einer reinen Porcellanfläche herabdrückt (vgl. Fresenius in Zeitschr. f. anal. Chemie B. 1, S. 129 u. 336), oder nach dem Vorschlage von Dalmon, wie im Vorhergehenden angeführt, verfährt, in welchem letzteren Falle auch von der Anwendung einer Platinspitze Umgang genommen werden kann, da in der engen Glasröhre der phosphorhaltige Wasserstoff mit prachtvoll grünem Lichte brennt (C. Neubauer a. a. O. B. 10, S. 132). — Die kalihaltigen Bimssteinfragmente in dem U-förmigen Rohre haben zum Zwecke, etwaigen Schwefelwasserstoff zurückzuhalten, welcher, wie Blondlot sich überzeugt, die Grünfärbung der Phosphorflamme beeinträchtigt.

Erkennung des Phosphors im Silberniederschlag.

Man gelangt übrigens auch zu gleichem Resultate, d. h. zur Nachweisung von Phosphor in dem Silberniederschlage, wenn man denselben in dem Setzkölbchen, worin er entstanden, absetzen lässt, die überstehende silberhaltige Flüssigkeit abgiesst, von Neuem reines Wasser aufgiebt, wieder absetzen lässt u. s. w. bis der Niederschlag hinreichend ausgesüsst ist, und denselben endlich, nachdem alle wässerige Flüssigkeit so weit wie thunlich abgegossen (was eben aus einem Setzkölbchen viel bequemer und vollkommner sich ausführen lässt, als aus einem cylindrischen Glase), durch Aufgeben von reiner concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1,3 bis 1,35) und Erwärmen vollständig oxydirt. Nach Austreibung des grössten Theils der überschüssigen Salpetersäure verdünnt man mit etwas Wasser, erwärmt, fällt mit Salzsäure das Silber als Chlorsilber aus, filtrirt von letzterem ab, süsst aus und lässt das gesammte Filtrat in einem Becherglase zunächst zum Theil verdunsten. Die eingeengte Flüssigkeit wird erkalten gelassen, darauf mit Aetzammoniak übersättigt und mittelst einer ammoniakalischen Bittersalzlösung (vgl. § 38 C. a.) die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammon-Magnesia abgeschieden. — Wenn es nicht ausschliesslich um die Prüfung des Silberniederschlages, vielmehr gleichzeitig auch um die quantitative Bestimmung der gesammten Phosphorsäure, welche aus der Oxydation des Phosphorwasserstoffs hervorgegangen, zu thun ist, so kommt man kürzer zu solchem Ziele, wenn man nach beendetem Versuche den gesammten Inhalt des die Silberlösung und den Silberniederschlag enthaltenden Recipienten in ein Porcellanschälchen entleert, die Flüssigkeit abdunsten lässt, den Rückstand mit conc. Salpetersäure, wie soeben im Vorhergehenden angegeben, behandelt u. s. w. Die in letzter Instanz erzeugte phosphorsaure Ammon-Magnesia wird nach längerer Zeit

in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte gesammelt, mit verdünntem Salmiakgeist (1 Salmiakgeist auf 3 Wasser) ausgesüsst, bei 100° C. anhaltend getrocknet und endlich gewogen, wobei das äussere Filter als Tara dient. Das Gewicht durch 5 getheilt, ergiebt die entsprechende Menge Phosphor.

Phosphorsaure Ammon-Magnesia wird beim Uebergiessen mit verdünnter Höllensteinlösung blass citrongelb, und ist hierdurch zunächst wesentlich von der arsensauren Ammon-Magnesia unterschieden, welche unter gleichen Verhältnissen eine braunrothe Farbe annimmt.

Verhalten des Phosphors zu Lösungsmitteln;

§ 36. Phosphor ist, wie bereits erwähnt, in Wasser unlöslich, obwohl dessen Dampf darin diffundirt, wie sich daraus ergiebt, dass Wasser, worin Phosphor längere Zeit aufbewahrt worden, beim Ausgiessen aus einem Gefässe in das andere im Finstern ein deutliches Leuchten wahrnehmen lässt. Dagegen lösen völlig wasserfreier Weingeist ($\frac{1}{1000}$)*), Aether ($\frac{1}{500}$ — $\frac{1}{100}$ je nach der unvollständigen oder vollständigen Abwesenheit von Wasser und Weingeist), Chloroform, Schwefelkohlenstoff, ätherische und fette Oele Phosphor mehr oder weniger reichlich auf, und am reichlichsten unter allen Schwefelkohlenstoff, welcher, ohne seinen flüssigen Zustand zu verlieren, sein mehrfaches Gewicht an Phosphor aufzunehmen vermag. Auch Schwefel allein hat eine sehr grosse Neigung, Phosphor sich anzueignen. Wird eine wässerige Flüssigkeit, worin Phosphortheilchen suspendirt sind, mit einigen linsengrossen Stückchen Schwefel erhitzt, so geht aller Phosphor in den Schwefel über, und hat man letzteren in der 100-fachen Menge vom Phosphor angewandt, so haben die Schwefelstückchen durch die Aufnahme allen Phosphors zwar ihre Form nicht verändert, aber die Eigenschaft erlangt, im Finstern zu leuchten und beim Uebergiessen mit verdünnter Höllensteinlösung sich zu schwärzen. Bei noch geringerem Phosphorgehalt müssen die Schwefelstückchen bis auf etwa 50 bis 60° C. erwärmt werden, um im Finstern zu leuchten. Werden dieselben mit officineller Salpetersäure gekocht, so wird der Phosphor und auch ein Theil des Schwefels oxydirt und es lässt sich nun leicht Phosphorsäure in der Flüssigkeit nachweisen. Lipowitz, dem wir die Kenntniss dieser Thatsache verdanken, hat darauf ein Verfahren zur Ausmittelung von Phosphor in organischen Gemengen gegründet (vgl. S. 70).

zu Schwefel.

Verhalten phosphorhaltiger Lösungen und Mischungen.

Die im Vorhergehenden erwähnten Phosphorlösungen, ebenso die als Rattengift benutzte Phosphorpaste (Phosphor wird in einem Porcellanmörser mit nahehin der 20fachen Menge heissen Wassers übergossen, wobei der Phosphor schmilzt, und darauf Mehl mit etwas Zucker und Butter in solcher Menge hinzugemischt, dass eine dicke Paste entsteht), riechen nach Phosphor, leuchten aber nur dann im Finstern, wenn das Lösungsmittel nicht flüchtiger Art ist, oder das phosphorhaltige Object keine derartige flüchtige Beimengung enthält. Sie reagiren mehrentheils sauer und färben die Höllensteinlösung schwarz, ebenso damit benässtes Papier, wenn es innerhalb des die Lösung oder das phosphorhaltige Gemeng enthaltenden Gefässes, ohne den Inhalt zu berühren, aufgehangen wird. Mit Wasser in dem Mitscherlich'schen Apparate (vgl. S. 72) der Destillation unterworfen, liefern sie ein Phosphor und phosphorige Säure haltiges Destillat, doch kann innerhalb des Kühlrohrs im Finstern ein Leuchten nicht eher wahrgenommen werden, als bis alles flüchtige Lösungsmittel überdestillirt ist, was bei Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, deren

Siedepunkt sehr niedrig ist, sehr bald geschieht, nicht aber bei ätherischen Oelen, Kreosot, Carbolsäure, flüchtigen fetten Säuren. Fette, nicht flüchtige Lösungsmittel hindern das Leuchten nicht.

Wird die weingeistige und die ätherische Phosphorlösung mit Wasser versetzt, und zwar letztere mit soviel Wasser, als zur Lösung des Aethers erforderlich, und die Mischung in einem Becherglase lose bedeckt stehen gelassen, so scheidet sich der Phosphor in kleineren am Boden sich ansammelnden Partikelchen ab; das überstehende Wasser reagirt sauer und zeigt Reagentien gegenüber die Reactionen der phosphorigen Säure (vgl. S. 61). Werden die Lösungen von Phosphor in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, mit Wasser bedeckt, bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen, so scheidet sich der Phosphor deutlich krystallisirt unter der Wasserschicht ab.

Phosphordampf und Weingeist.

*) Wasserhaltiger Weingeist nimmt Phosphor kaum spurweis auf, absorbirt aber, nach den Versuchen von H. Hager, Phosphordampf in weit grösserer Menge als Wasser, behält diesen auch nach der Destillation in Lösung und schützt ihn zugleich vor Oxydation. Der Phosphordampf büsst zwar durch die Gegenwart von Weingeistdampf die Eigenschaft zu leuchten ein, doch hat das phosphordampfhaltige weingeistige Destillat die Eigenschaft, in wenigen Tropfen dem Wasser zugemischt, dieses im Finstern beim Schütteln mit Luft leuchtend zu machen. Um nun bei Prüfung auf Phosphor diese Thatsache zu benutzen, übergiesst man die fragliche Substanz statt des Wassers mit Weingeist, setzt etwas verdünnte Schwefelsäure und Eisenoxydulsalz (letzteres um die Einwirkung etwa vorhandener oxydirender Substanzen zu beseitigen) hinzu und destillirt aus dem Wasser- oder Chlorcalciumbade. Wenn die Phosphormenge nur gering ist, so kann man durch wiederholtes Aufgiessen von Weingeist und Destillation allen Phosphor in dem Destillate ansammeln. In gut verstopften Gläsern hält sich an einem kühlen Orte das Destillat Monate lang. Füllt man ein fingerdickes Reagirglas zu $^1/_3$ mit Wasser und giesst darauf 10 Tropfen des phosphorhaltigen Weingeistes, so erscheint beim Durchschütteln das ganze Rohr an einem völlig dunkeln Orte mit Phosphorlicht erfüllt.

Das phosphorhaltige weingeistige Destillat, besonders das zuerst Uebergegangene, bewirkt mit Höllensteinlösung, selbst bei Anwesenheit nur sehr geringer Phosphormengen, sofort Reduction des Silbers. Die Mischung bräunt sich oder wird schwarz, Silber scheidet sich in Gestalt eines schwarzen Metallpulvers ab und die Flüssigkeit enthält Phosphorsäure, wie nachträglich in der vom Silber getrennten Flüssigkeit nachgewiesen werden kann (vgl. S. 73). Eine ähnliche Reaction entsteht mit Kupfervitriol, welcher unter Abscheidung braunschwarzen Kupfers und Phosphorkupfers und Bildung von Kupferoxydul, phosphoriger Säure und Phosphorsäure zersetzt wird. Diese Reaction steht jedoch der Silberreaction an Empfindlichkeit nach. Gut ist es übrigens, sich zunächst von der Abwesenheit von Schwefelwasserstoff zu überzeugen, indem man einen Streifen in Bleiwasser getauchten Fliesspapiers mittelst eines gespaltenen Korks in den Hals der Flasche oder des Reagircylinders, worin das Destillat sich befindet, einlässt. Um, wenn die Kupferreaction affirmativ ausgefallen, die Flüssigkeit nachträglich auf Phosphorsäure zu prüfen, filtrirt man dieselbe, lässt den Weingeist verdampfen, kocht den Rückstand mit Salpetersäure (oder versetzt mit gutem Chlorwasser in Ueberschuss), fällt das Kupferoxyd mit Kalilauge (oder Schwefelwasserstoffgas) und bestimmt in dem Filtrate die Phosphorsäure mit ammoniakalischer Bittersalzlösung. — Aus salpetersaurer Quecksilberoxydullösung scheidet das phosphordampfhaltige weingeistige Destillat metallisches Quecksilber ab. (Vgl. Pharmac. Centralhalle, 1870. S. 465.)

Phosphorhaltige Reibzünder.

§ 37. Der farbige zündende Ueberzug an den Köpfchen der sogenannten Streich- oder Reibzünder ist, wie schon erwähnt, mehrentheils ebenfalls eine phosphorhaltige Masse, welche in den letztern Jahren leider allzuhäufig zu Vergiftungszwecken benutzt worden ist. Dieser Ueberzug

besteht in einem innigen Gemenge von fein zertheiltem Phosphor und einer oder mehreren oxydirenden Substanzen (chlorsaures Kali, salpetersaures Kali, Manganhyperoxyd, rothes oder braunes Bleihyperoxyd) mit einem gummigen oder leimartigen Bindemittel. Vor der Aufgabe dieses Ueberzugs wird den zur Aufnahme desselben bestimmten Enden der Hölzchen zunächst ein Schwefelüberzug gegeben, oder sie werden mit Stearin oder Paraffin durchtränkt. Die verschiedene Farbe (schwarz, braun, roth, blau) des zündenden Ueberzugs wird entweder durch die Farbe des benutzten Metalloxyds bedingt oder sie wird durch einen geringen Zusatz von Kienruss, Zinnober, Berlinerblau oder auch mittelst eines Anilinfarbstoffs bewirkt. Bei den feinen oder sogenannten Salonzündhölzchen erhalten die farbigen Kuppen ausserdem noch nach vollständiger Austrocknung durch Eintauchen in eine sehr dünne Schellacklösung oder ein dünnes Collodium einen glänzenden Ueberzug, welcher nicht blos ein schöneres Aussehen veranlasst, sondern dieselben auch gegen Feuchtigkeit schützt. Der Phosphorgehalt der Zündmasse beträgt $^1/_{12}$ bis $^1/_{10}$, kann aber auch unter Verhältnissen eine Verminderung bis auf $^1/_{30}$ erfahren (bei Anwendung des Phosphors in der Form niedern Schwefelphosphors = P^2S nach dem Vorschlage von C. Puscher); bei den ersteren Verhältnissen reicht 1 Pfund (500 Gramm) Phosphor wohl für eine Million Zündhölzer aus, bei den letzteren für drei Millionen und darüber. Gumming hat verschiedene Sorten von Phosphorreibzündern auf ihren Phosphorgehalt quantitativ untersucht und darin als Minimum 12 und als Maximum 62 Milligramme Phosphor in 100 Köpfen gefunden (Jahresber. von Wiggers und Husemann, 1867. S. 445).

Erkennung des Phosphors in den Reibzündern.

Beim Zusammenbringen der abgebrochenen phosphorhaltigen Kuppen oder des abgeschabten Ueberzugs mit wässerigen Flüssigkeiten weicht die Masse allmälig auf und der Phosphor bleibt fein zertheilt mehr oder weniger lang in der Flüssigkeit suspendirt, je nach deren Beschaffenheit. In homogenen dünnen Flüssigkeiten (Wein, Bier, Kaffeeaufguss, Fleischbrühe) fallen die specifisch schweren farbigen Metallverbindungen schnell zu Boden, bei längerem Stehen sammeln sich die Phosphortheilchen ebenfalls daselbst an. Alle diese Verhältnisse müssen bei einer gerichtlich-chemischen Frage wohl berücksichtigt werden. Ausserdem darf man nicht ausser Acht lassen, dass gegenwärtig im Handel auch Zündhölzer sich vorfinden, welche frei sind von giftigem Phosphor, und anstatt desselben entweder nicht giftigen rothen Phosphor oder überhaupt gar keinen Phosphor enthalten. Das den Phosphor ersetzende brennbare Material solcher Reibzünder ist mehrentheils ein unterschwefeligsaures Metallsalz (z. B. unterschwefeligsaures Bleioxyd = $PbOS^2O^2$). Aber nicht immer sind die im Verkehre als ungiftig (d. h. als frei von giftigem Phosphor) ausgegebenen Reibzünder wirklich von solcher Beschaffenheit. Das Mitscherlich'sche Verfahren in der von Dr. D. Müller abgekürzten Weise (von dem genannten Arzte ursprünglich für ärztliche Zwecke zur raschen und sicheren Erkennung sehr kleiner Mengen von Phosphor im Erbrochenen und in Speiseresten vorgeschlagen, vgl. Berliner klin. Wochenschr. 1868. S. 134) eignet sich am besten, um auch hierüber rasch und sicher zu entscheiden.

Ein kleiner Setzkolben von 80 bis höchstens 100 C. C. räumlichen Inhalt wird zur Hälfte bis zwei Drittel mit Wasser gefüllt, dann einige abgebrochene Köpfchen von den fraglichen Zündhölzchen hinzugegeben; der Kolben wird mit einem vorher abgepassten durchbohrten Kautschukstöpsel verschlossen, in welchem eine mindestens 85 Centimeter lange und etwa 3 Millimeter weite, an beiden Enden offene Glasröhre in der Art eingelassen ist, dass dieselbe innerhalb des Kolbens dicht unter dem Stöpsel ausmündet. Der kleine Apparat wird mit untergelegtem Drahtnetze auf einem Lampengestelle in zweckmässiger Weise befestigt und hierauf im verfinsterten Zimmer der Inhalt des Kolbens mittelst der untergeschobenen Lampe mit doppeltem Luftzuge zum Sieden gebracht —

bei Vorhandensein von weissem Phosphor in den Köpfchen zeigt sich nun innerhalb der Glasröhre ein zeitweiliges blitzähnliches Leuchten, welches, je nachdem die Weingeistflamme gesteigert oder gemindert wird, innerhalb der Glasröhre aufsteigt, sogar bis zum Austritte aus der Röhre, oder niedersinkt und sogar bis innerhalb des Kolbens selbst sichtbar wird, wenn man die Lampe entfernt und den Kolben durch einen kalten Luftstrom rasch abkühlt.

Im Wasserstoff entwickelnden Apparat, ebenso im Mitscherlich'schen Destillirapparate (vgl. H. Hager in Pharm. Centralhalle, 1870. S. 465) bieten die gewöhnlichen phosphorhaltigen Kuppen dieselben Reactionen dar wie Theilchen von reinem Phosphor. In Betreff der Lipowitz'schen Probe bemerkt E. Mulder, dass Zündköpfchen, welche Schwefel enthalten, nie allen Phosphor an den Schwefel abgeben, so dass letzterer auch unter den günstigsten Verhältnissen nur einen Theil des Phosphors aufnimmt.

Ermittelung von Phosphor in organischen Gemengen.

Prüfung organischer Gemenge auf Phosphorgehalt.

§ 38. Zu den Gemengen organischer Substanzen, welche nicht selten Gegenstand gerichtlich-chemischer Untersuchung auf Phosphorgehalt sind, gehören besonders Getränke, Speisereste, ausgebrochene Stoffe und bei vollführten Vergiftungen mit tödtlichem Ausgange auch die Contenta des Magens und überhaupt des Verdauungscanals. Gewöhnlich wurde das Gift zu letzterem Zwecke den Speisen oder Getränken in Form von phosphorhaltigem Mehlteige (vgl. S. 65) und von Abschabsel von Reibzündern beigemischt. Die Ermittelung von Phosphor in den genannten Stoffen gründet sich wesentlich auf die in den vorhergehenden Paragraphen ausführlich beschriebenen Eigenthümlichkeiten dieser Substanz, Reagentien gegenüber, welche auch dann noch zutreffen, wenn der Phosphor nicht rein, sondern in Auflösung oder Vermengung sich vorfindet. In Betreff der einzuhaltenden Untersuchungsmethode selbst ist zunächst eine vorläufige und darauf eine specielle Prüfung zu unterscheiden; die Art der letzteren kann aber verschieden sein, je nach dem Resultat, welches die vorläufige Prüfung ergeben, und je nach Beschaffenheit und Quantität des Prüfungsobjects. Es sollen hier deren drei näher besprochen werden, nämlich die Methode von Lipowitz, die Methode von Mitscherlich und das Verfahren von Blondlot.

A. Vorläufige Prüfung. Zunächst ist zu prüfen, ob an dem verdächtigen Gemenge, nachdem es, wenn nöthig, d. h. wenn das Gemeng nicht schon an und für sich auf Lackmuspapier deutlich sauer reagirt, durch wenig verdünnte reine Schwefelsäure ganz schwach angesäuert worden, um etwa vorhandenes freies Ammoniak zu beseitigen, ein knoblauchartiger Geruch und beim Umrühren im Finstern nach vorgängiger gelinder Erwärmung, durch Eintauchen des das Prüfungsobject enthaltenden Gefässes in warmes Wasser, ein phosphorisches Leuchten wahrzunehmen; ferner ob ein in dessen Bereich gebrachter mit verdünnter Höllensteinlösung getränkter, betupfter oder bestrichener Streifen feinen Fliesspapiers eine Schwärzung erleidet.

Der letztere Versuch wird am besten folgendermaassen ausgeführt: Man giebt das dünnflüssige oder mit Wasser zu einem dünnen Breie angerührte und, wenn nöthig, durch wenig verdünnte Schwefelsäure schwach angesäuerte Gemisch in ein mehr weites als hohes Becherglas (Fig. 15 auf S. 69) mit ebenem abgeschliffenem Rande, bedeckt es mit einer gut schliessenden Glasplatte (nöthigenfalls kann auch eine porcellanene Untertasse genommen werden), an deren untern Fläche von einander abstehend mittelst Oblate, Gummischleims oder Siegellack

zwei Streifen ungeleimtes weisses Papier befestigt sind, wovon der eine an dem herabhängenden Theile mit einer verdünnten Höllensteinlösung, der andere in gleicher Weise mit sehr verdünntem Bleiessig vorgängig getränkt worden ist, stellt das Gefäss vorsichtig in heisses Wasser und lässt bis zum Erkalten des letztern darin stehen. Zeigt sich nun nach Verlauf dieser Zeit der bleiische Papierstreifen unverändert, der mit Silberlösung getränkte dagegen mehr oder weniger geschwärzt, so deutet dieses auf das höchst wahrscheinliche Vorhandensein von unoxydirtem Phosphor in dem Gemenge (Scheerer).

Erkennung von Phosphor mittelst Silberpapiers.

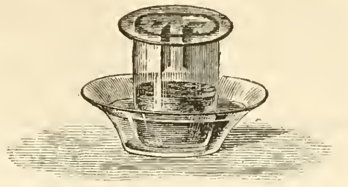


Fig. 15.

Führt man den eben beschriebenen Versuch an einem finstern Ort aus, so wird auch unter diesen Verhältnissen die Erscheinung des Leuchtens, wenn sie überhaupt eintritt, besonders deutlich sich wahrnehmen lassen. Ist letzteres nun nicht der Fall, obwohl die Reaction auf das mit Silberlösung getränkte Papier eingetreten, so kann der Grund darin liegen, dass das phosphorhaltige Object nebenbei Substanzen enthält, welche das Leuchten des Phosphors hindern, oder dass überhaupt Phosphor nicht vorhanden ist, und die Schwärzung des Silberpapiers durch Schwefelwasserstoff oder, wenn das Unverändertbleiben des Bleipapiers die Abwesenheit des letztern erwiesen hat, durch eine andere Ursache veranlasst wurde, so z. B. durch Ameisensäuredämpfe (vgl. Fresenius a. a. O. S. 338).

Eine weitere Ausdehnung dieses Verfahrens von Scheerer auch zur Prüfung auf phosphorige Säure, ebenso auf die Säuren des Arsens und Antimons, durch vorgängige Ueberführung in die gasförmige Wasserstoffverbindung (unter Verwendung reinen Zinks oder reinen Magnesiums vgl. Abschn. XI. No. 23 u. 19) ist von H. Hager ermittelt und beschrieben worden (vgl. Pharm. Centralh. 1871. S. 4 u. ff.).

Aufsuchung concreter Phosphortheilchen.

Demnächst ist nun ferner wichtig, zu versuchen, ob nicht in dem Gemenge concrete Theile von Phosphor selbst oder von Zündhölzerköpfchen sich auffinden lassen, da dadurch in solchem Falle die Untersuchung selbst nicht allein sehr erleichtert, sondern auch deren Zweck sehr rasch in unzweifelhafter Weise erreicht werden würde. Ist das Untersuchungsobject eine Flüssigkeit oder ein gleichartiges Gemenge, so erübrigt es nur, nach Beendigung des im Vorhergehenden beschriebenen Versuchs, die Flüssigkeit aus dem Becherglase von dem etwaigen Bodensatze in ein anderes Gefäss abzugiessen (diese abgegossene Flüssigkeit kann nachträglich in der unter D beschriebenen Weise noch weiter geprüft werden) und zu versuchen, ob in diesem Bodensatze mit dem Finger feste körnige Theile gefühlt und erfasst werden können. Ist dies der Fall, so streicht man mit dem Finger etwas davon auf den Boden eines flachen Porcellanschälchens, verfügt sich damit an einen finstern Ort, setzt das Schälchen auf warmen Sand und rührt mit einem Glasstabe um — die geringste vorhandene Menge von Phosphortheilchen, ebenso auch von phosphorhaltiger Zündmasse wird sich dann sogleich durch ein deutliches und lang anhaltendes Leuchten zu erkennen geben. Ist dies nun wirklich eingetreten, so spült man den Rest des Bodensatzes mittelst der Spritzflasche in ein Setzkölbchen oder kleines Reagirglas ein, verstopft dieses mit einem Kork, stellt es, um möglicher Weise das Zusammenfliessen der kleineren Theilchen zu grösseren zu befördern (bei reinem Phosphor), in warmes Wasser und lässt darin unter zuweiligem gelindem Schütteln bis zum vollständigen Erkalten stehen. Das Gefäss mit Inhalt kann nun als Corpus delicti dem chemischen Berichte beigegeben werden. Waren aber in dem Prüfungsobjecte consistente Theile

enthalten, bestand z. B. dasselbe aus einem Magen und dessen Inhalt, Darmtheilen und deren Contenten, feste Theile enthaltenden Speiseresten, so muss es zuvor, nach geschehener schwacher Ansäuerung mit etwas verdünnter Schwefelsäure, in einem porcellanenen Perforate mit reinem Wasser wohl abgeschweift und das Durchgeflossene nun erst in der vorbeschriebenen Weise untersucht werden.

Ist diese Untersuchung ohne positiven Erfolg geblieben, so schreitet man schliesslich zu der einen oder der anderen der nachstehenden Operationen, je nach Beschaffenheit der zu Gebote stehenden Mittel und je nach dem Ausfalle der soeben beschriebenen Prüfungen.

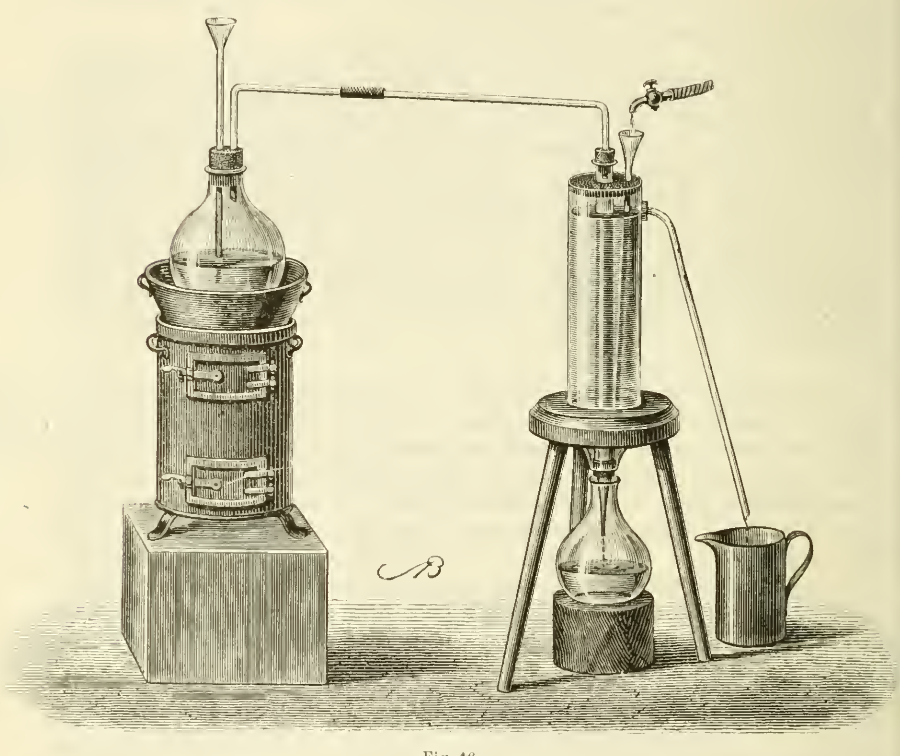


Fig. 16.

Ermittelung von Phosphor nach Lipowitz.

B. Verfahren von Lipowitz. Man giebt das sehr schwach angesäuerte Gemenge zugleich mit einigen linsengrossen Bruchstücken von reinem krystallisirtem Schwefel (in welchem Zustande Schwefel gegenwärtig sehr schön im Handel vorkommt) in eine tubulirte Retorte (S. 20 Fig. 4) von passender Grösse und lose angelegter Vorlage, so dass der, wenn nöthig, durch ein Ansatzrohr verlängerte Hals der Retorte bis in die Wölbung der Vorlage reicht, oder noch besser, um gegen alles Ueberspritzen gesichert zu sein, in einen Setzkolben mit kurzem Hals (S. 21 Fig. 5), worin man mittelst eines durchbohrten, mit Paraffin getränkten Korkstöpsels ein dreischenkeliges Dampfabführungsrohr eingepasst, dessen äusserer vertikaler

langer Schenkel bis nahe an den Boden einer ein wenig Wasser enthaltenden Vorlage reicht, doch so, dass derselbe die Wasserfläche nicht berührt, die Vorlage auch im Verlaufe der Destillation tiefer gestellt werden könne. Die Vorlage selbst steht in einer Schaale und wird durch Umgeben mit kaltem Wasser kühl gehalten. Die Destillation geschieht aus dem Chlorcalciumbade. (Bei grösseren Quantitäten von dem Prüfungsobjecte kann auch ein grösserer Apparat, wie er in Figur 16 auf der vorhergehenden Seite dargestellt ist, benutzt werden.) Nach etwa einem halbstündigen Kochen lässt man erkalten und prüft zunächst kleine Antheile von dem Inhalt der Vorlage auf phosphorige Säure mit verdünnten Lösungen von Höllenstein und von Aetzsublimat, und den übrigen Theil, indem man denselben mit gutem reinem Chlorwasser in Ueberschuss, d. h. bis zum Vorherrschen des Chlorgeruchs, versetzt, die Mischung durch Verdunsten concentrirt, darauf Ammoniak und dann von einer klaren ammoniakalischen Bittersalzlösung zufügt — die allmälige Entstehung eines weissen krystallinischen Niederschlages deutet auf Phosphorsäure, und diese kann nur von in dem Destillate vorhanden gewesener phosphoriger Säure herrühren, welche unter dem Einflusse des Chlors in Phosphorsäure übergeführt wurde. — Wird der weisse Niederschlag in einem kleinen Filter gesammelt, mit ammoniakalischem Wasser (1 offic. Salmiakgeist auf 3 Wasser) ausgesüsst, dann in dem Filter selbst mit erwärmter verdünnter Essigsäure (sogenanntem destillirtem Essig) übergossen, so wird er gelöst; wird die in ein kleines Becherglas abgeflossene Lösung durch Verdunsten etwas concentrirt und darauf von einer verdünnten ammoniakalischen Höllensteinlösung hinzugetröpfelt, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher unter diesen Umständen nichts anderes als phosphorsaures Silberoxyd sein kann und somit einen weiteren Beweis für die Anwesenheit von Phosphor abgiebt.

Der erkaltete Inhalt der Retorte oder des Destillirkolbens wird demnächst auf ein feines Perforat gegeben, die in letzterem zurückgebliebenen Schwefelstückchen werden aufgesucht, mit Wasser abgespült, in ein Porcellanschälchen gethan und letzteres an einem finsteren Orte auf einen Topf, worin heisses Wasser sich befindet, gestellt. Das Vorhandensein auch sehr kleiner Mengen von Phosphor im Schwefel giebt sich alsbald durch ein deutliches phosphorisches Leuchten der Schwefelstückchen zu erkennen, besonders wenn damit auf dem Porcellanschälchen gerieben wird. Ist diese Erscheinung nun eingetreten, so werden die Schwefelstückchen in ein kleines Cylinderglas gethan, darauf etwas Wasser hinzugefügt, das Gefäss mit einem paraffingetränkten Korke luftdicht verschlossen und als Corpus delicti verwahrt oder dem chemischen Gutachten beigelegt. Es ist jedoch hierbei zu beachten, dass, wie auch schon von Lipowitz bemerkt worden (Poggendorff's Ann. B. 90, S. 600), wenn nur sehr wenig Phosphor mit dem Schwefel verbunden war, die Leuchtkraft nach längerer Aufbewahrung verloren geht, in Folge Uebergangs des Phosphors in phosphorige oder Phosphorsäure. In solchem Falle ist es am besten, zu dem Schwefel in dem Schälchen, nachdem der Versuch, die Lichterscheinung hervorzurufen, ohne Erfolg geblieben, das vorher abgegossene Wasser zurückzugeben, dann reine Salpetersäure hinzuzufügen, das Ganze im Sandbade fast einzutrocknen, den Rückstand mit etwas Wasser auszukochen und die Flüssigkeit in der oben angegebenen Weise auf Phosphorsäure zu prüfen.

Ermittelung von Phosphor nach Mitscherlich.

C. Verfahren von Mitscherlich. Man giebt das zu prüfende Gemenge, nachdem es mit etwas verdünnter reiner Schwefelsäure schwach *) angesäuert und mit Wasser, wenn nöthig, hinreichend verdünnt worden, in den Kolben A (Fig. 17), verbindet diesen mit dem Dampfabführungsrohre b mit dem Kühlapparate B, worin durch die Trichterröhre fortdauernd kaltes Wasser zufliesst, und unterwirft es an einem leicht zu verfinsternden Orte der Destillation aus dem Chlorcalciumbade, wodurch man alles Anbrennen und etwaiges Zerspringen des Kolbens durch ungleiche Erhitzung, wenn letztere über freiem Feuer vorgenommen wird, vermeidet. Von Zeit zu Zeit muss aber, wie selbstverständlich, etwas heisses Wasser

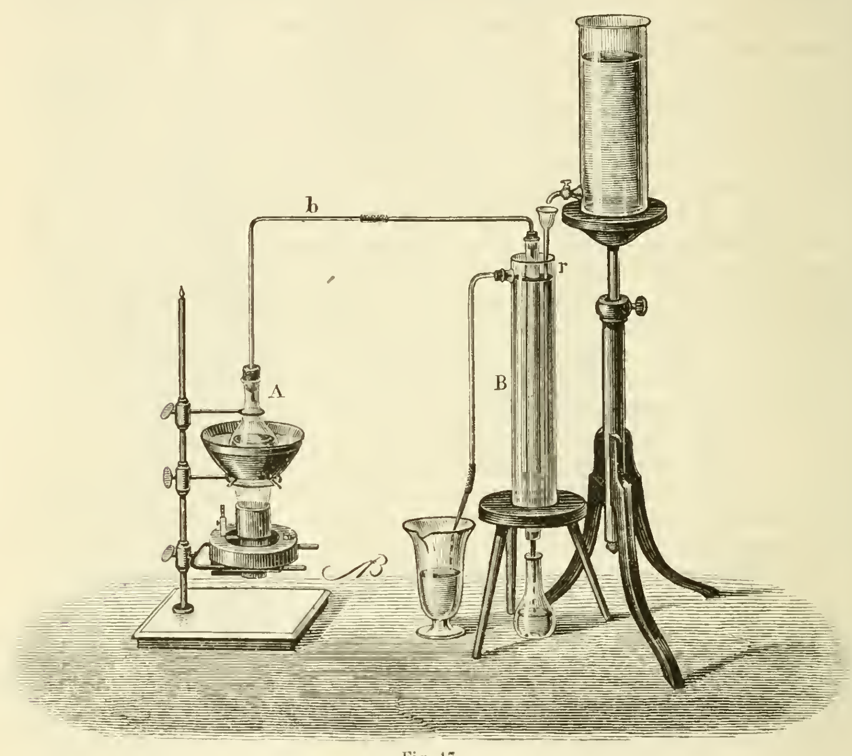


Fig. 17.

in das Chlorcalciumbad nachgegossen werden, um das im Verlaufe der Operation verdampfte zu ersetzen.

*) Besonders wenn es sich um den Nachweis von phosphorhaltigen Zündholzköpfchen handelt, muss, wegen möglicher Anwesenheit von chlorsaurem oder von salpetersaurem Kali, ein erheblicher Ueberschuss von Schwefelsäure vermieden werden, um keine Zersetzung des einen oder des andern dieser Salze zu veranlassen, dessen freigemachte Säure eine Oxydation der Phosphortheilchen schon innerhalb des Destillirkolbens veranlassen könnte. Noch sicherer geht man aber in solchem Falle, wenn man das Prüfungsobject, anstatt mit verdünnter Schwefelsäure, mit einer wässerigen Lösung von reinem Kalialaun ansäuert. — Hager lässt zur Erreichung des gleichen Zweckes (Vermeidung der oxydirenden Einwirkung der frei gemachten Säure auf die Phosphortheilchen) dem angesäuerten Gemenge etwas schwefelsaures Eisenoxydul zugeben.

Ermittelung von Phosphor nach Mitscherlich.

Enthält nun die in A befindliche Substanz Phosphor, so bemerkt man, sobald das Kochen eingetreten, im Dunkeln da, wo die Dämpfe oben bei r in den abgekühlten Theil des Kühlrohres einströmen, atmosphärische Luft folglich vorhanden ist, einen deutlichen phosphorischen Schein in Gestalt eines auf und nieder sich bewegenden leuchtenden Ringes. Auch wenn in etwa 5 Unzen (150 Gramme) Masse nur $^1/_{40}$ Gran ($1^1/_2$ Milligramme) Phosphor, also nahehin $\frac{1}{100000}$ des Ganzen enthalten ist, kann wohl eine Stunde lang diese Erscheinung beobachtet werden, und selbst als Mitscherlich in einem Versuche nach einer halben Stunde die Destillation unterbrach, den Kolben durch 14 Tage offen hinstellte und dann die Destillation wieder aufnahm, trat das Leuchten ungeschwächt wieder ein. Wenn in dem Prüfungsobjecte Substanzen enthalten sind, die das Leuchten des Phosphors überhaupt verhindern, ist die Erscheinung des Leuchtens natürlicher Weise nicht wahrzunehmen. Haben diese Substanzen einen niedern Siedepunkt, z. B. Weingeist, Aether, so entweichen dieselben bald und das Leuchten tritt dann ein. Terpentinöl dagegen und ähnliche flüchtige ölige Substanzen von hohem Siedepunkte, ebenso flüchtige fette Säuren (z. B. Buttersäure)*) verhindern es meistens dauernd. Aber auch in solchem Falle führt der Destillationsversuch doch zu einem entscheidenden Resultate, denn entweder finden sich in der kleinen Vorlage unterhalb des Wassers kleine Phosphorkügelchen (5 Unzen einer Masse, welche $^1/_3$ Gran Phosphor enthielt, gaben Mitscherlich soviel Phosphorkügelchen, dass der zehnte Theil hingereicht hätte, sie als Phosphor zu erkennen), oder die Flüssigkeit enthält zwar keinen Phosphor in Substanz, wohl aber phosphorige Säure, weil der erstere zwar verdampfte, aber bei ausserordentlich geringer Menge im Abkühlungsrohre vollständig zu genannter Säure sich oxydirte. Die phosphorige Säure ist aber entweder an und für sich (vgl. 61 u. 63), oder noch sicherer nach geschehener Ueberführung in Phosphorsäure mittelst Chlors oder Salpetersäure sehr leicht nachzuweisen und deren Anwesenheit beweist nicht minder unzweifelhaft als Phosphor selbst das Vorhandengewesensein von unoxydirtem Phosphor in dem also behandelten Prüfungsobjecte.

Ueberführung der phosphorigen Säure in Phosphorsäure und Nachweis dieser letztern. Der nach der Prüfung mit Höllenstein- und Aetzsublimatlösung (vgl. a. a. O.) verbliebene grössere Antheil von dem wässerigen Destillate wird mit gutem Chlorwasser in Ueberschuss versetzt, die Mischung dann in ein Becherglas ausgegossen und bei der Temperatur des kochenden Wassers abgedunstet. Der Rückstand wird mit etwas Wasser aufgenommen und die Abdunstung nochmals wiederholt, um auf diese Weise alle Chlorwasserstoffsäure auszutreiben, welche aus der Einwirkung des Chlors entstanden und auch im Chlorwasser bereits enthalten war oder auch überdestillirt sein kann, wenn in dem Prüfungsobjecte Chlornatrium (Kochsalz) sich vorfand, welches durch die überschüssige Schwefelsäure zersetzt wurde. Der Rückstand im Becherglase, welcher möglicher Weise kaum wahrnehmbar sein kann, wird mit wenigem reinen Wasser aufgenommen und diese Lösung in kleinen Antheilen geprüft mit

Nachweiss von Phosphorsäure.

a) ammoniakalischer Bittersalzlösung: man giebt zu dem Prüfungsobjecte einige Tropfen Salmiakgeist und darauf ebensoviel von dem Reagens (1 Theile Bittersalz werden in 10 Theilen Wasser gelöst, darauf 1 Theil reine conc. Schwefelsäure und schliesslich reiner Salmiakgeist bis zum starken Vorherrschen des Geruchs hinzugegeben; nach einiger Zeit wird die Mischung filtrirt und in einem Glase mit Glasstöpsel aufbewahrt) — bei Anwesenheit von Phosphorsäure entsteht bald oder nach kurzer Weile eine weisse Trübung, welche sich zu einem krystallinischen Niederschlage ansammelt (vgl. S. 65);

b) ammoniakalischer Höllensteinlösung: man giebt zu dem Prüfungsobjecte einige Tropfen von dem Reagens (salpetersaure Silberoxydlösung in dem Verhältnisse von 1 : 25 wird tropfenweise mit reinem Salmiakgeist versetzt, bis die anfangs entstehende Trübung wieder verschwunden) — bei Anwesenheit von Phosphorsäure entsteht eine blassgelbe Trübung und allmälig ein ähnlicher Niederschlag (phosphorsaures Silberoxyd);

c) molybdänsaurem Ammon: man giebt in einem kleinen Reagircylinder einige Tropfen von einer wässerigen Lösung von molybdänsaurem Ammon (1 : 10), darauf 1 Tropfen offic. reine Salzsäure, schüttelt, so dass die anfangs getrübte Flüssigkeit wieder klar wird, tröpfelt nun von dem Prüfungsobjecte hinzu und erwärmt gelinde, durch Eintauchen des Reagircylinders in heisses Wasser, — bei Anwesenheit von Phosphorsäure färbt sich die Mischung gelb und giebt allmälig einen gelben Niederschlag.

Es ist daher von keinem besondern Vortheile, wenn man durch Anfüllen des Destillationsapparats mit Kohlensäuregas die Oxydation des Phosphordampfes zu phosphoriger Säure zu vermeiden sucht, da diese überhaupt nur in dem absteigenden kälteren Theile des Abflussrohres, wo während des Siedens des Kolbeninhalts allein die atmosphärische Luft Zutritt hat, vor sich gehen kann, die hierdurch entstandene phosphorige Säure somit sich in dem Destillate vorfinden muss und hier einen Hauptbeweis für das Vorhandengewesensein von Phosphor abgiebt.

*) Wenn das speciell auf Phosphor zu prüfende Object sauer reagirt und dessen sonstige Beschaffenheit von der Art ist, dass darin schon von vornherein das Vorhandensein einer derartigen Säure vermuthet werden kann (es sei z. B. ein milchhaltiges Gemisch), so wird es vor Vornahme der Destillation durch einen Zusatz von kohlensaurem Alkali (oder besser von Magnesiamilch) neutralisirt (vgl. Zeitschr. f. anal. Chemie, B. 9. S. 539).

Ermittelung von phosphoriger Säure nach Dusart u. Blondlot.

Hat sich auf dem eben beschriebenen Wege in keiner Art Phosphor nachweisen lassen, weil solcher in der That im unoxydirten Zustande in dem fraglichen Gemenge nicht mehr vorhanden war, so erübrigt es noch, den Destillationsrückstand auf einen etwaigen Gehalt an phosphoriger Säure, dem nächstliegenden Producte der Oxydation des Phosphors, zu prüfen, da deren Anwesenheit darauf hinweist, dass Phosphor vorhanden gewesen sein könne, deren Abwesenheit aber das Gegentheil ziemlich sicher constatirt. Zur Vornahme der Prüfung des Destillationsrückstandes auf phosphorige Säure eignet sich aber am besten das

D. Verfahren von Dusart und Blondlot. Man giesst in den bereits in Thätigkeit befindlichen Wasserstoff entwickelnden Apparat (Fig. 18, S. 75), nachdem man sowohl durch Anzünden des austretenden Wasserstoffgases als auch durch Einleiten desselben in eine verdünnte (1 : 100) Höllensteinlösung (b) von dessen Reinheit, somit auch von der Abwesenheit störender Substanzen sowohl in dem Zink als auch in der Schwefelsäure sich überzeugt hat, durch die Trichterröhre einen Theil von der nach Mitscherlich's Methode vergeblich geprüften und wieder erkalteten Mischung. In beiden Gasausführungsröhren ist nahe an der Biegung (e) etwas Baumwolle eingeschoben, um etwaige aufgespritzte Flüssigkeiten zurückzuhalten, auch ist das Rohr a in ähnlicher Weise, wie bei Fig. 14, S. 63 bereits erwähnt, mit einer Löthrohrspitze mit Platinende versehen, um den störenden Einfluss der durch das Natron des Glases bewirkten Färbung der Wasserstoffgasflamme zu umgehen. Das Entwickelungsgefäss

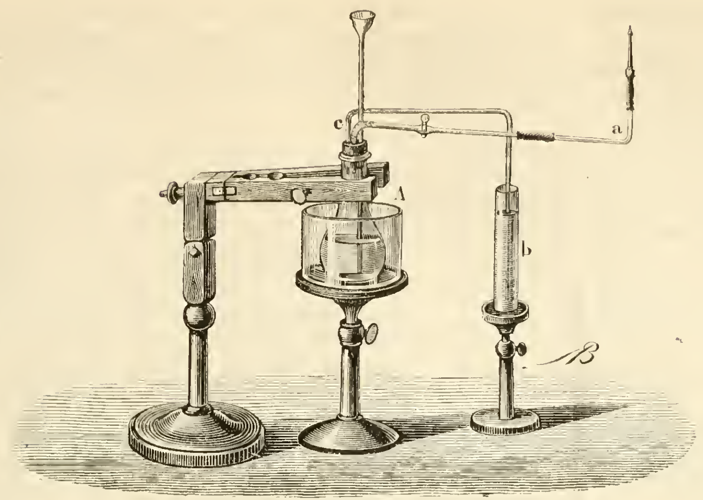


Fig. 18.

selbst steht in einem zweiten weiten Gefässe, um durch Abkühlung mit kaltem Wasser die Einwirkung zu mildern, wenn diese beim Eingiessen des Prüfungsobjects möglicher Weise übermässig heftig werden sollte. Ist nun in letzterem phosphorige Säure enthalten, so tritt sehr bald in der bis dahin unverändert gebliebenen Höllensteinlösung eine allmälig zunehmende Schwärzung und Bildung eines schwarzen Niederschlags ein (ein Auftreten von Schwefelwasserstoff ist in dem vorliegenden Falle nicht möglich, und nur die Gegenwart von Arsen oder Antimon könnte eine ähnliche Erscheinung hervorrufen), auch zeigt die Flamme des entzündeten Gases, welche vorher farblos war, nun eine grüne Färbung und zwar besonders deutlich, wenn man durch Regulirung des Hahnes die Flamme sehr klein macht und letztere ausserdem mit einer Porcellanplatte niederdrückt oder eine lange und enge Glasröhre darüber schiebt (vgl. S. 67), es sei denn, dass in dem Prüfungsobjecte Stoffe vorhanden wären, welche solche Färbung verhindern (vgl. S. 69). Auch beweist hierbei das Nichterscheinen schwarzer Flecken auf dem Porcellan die Abwesenheit von Arsen und Antimon, und dass folglich eine schwarze Fällung in der Silberlösung nur durch Phosphor verursacht sein kann. Ueberdies kann auch der Silberniederschlag in der S. 66 angegebenen Weise noch anderweitig auf Phosphorgehalt geprüft werden. Endlich ist es auch leicht ausführbar, das Product der Verbrennung, gleichviel ob sich dabei eine grüne Färbung der Flamme wahrnehmen lässt oder nicht, zu sammeln und dann weiter auf Phosphorsäure zu prüfen.

Das erstere geschieht, indem man einen kleinen sogenannten Vorstoss ganz nah oberhalb der Flamme (Fig. 19, S. 76) aufstellt, so dass die Verbrennungsproducte, Wasser und Phosphorsäure, innerhalb desselben an die Wandungen sich niederschlagen müssen. Nachdem die Flamme erloschen, spült man mittelst der Spritzflasche die an den innern Wänden des Vorstosses haftende Feuchtigkeit in einen Reagircylinder ein, prüft zunächst mit Lackmuspapier, darauf in einzelnen Antheilen mit verdünnter ammoniakalischer

Höllensteinlösung (vgl. S. 74) und nach Zusatz eines Tropfen Salzsäure mit etwas gutem Schwefelwasserstoffwasser, und endlich, wofern letzteres Reagens, wie nach dem Vorangegangenen zu erwarten, keine Reaction bewirkt, mit ammoniakalischer Bittersalzlösung oder molybdänsaurem Ammon (vgl. S. 73. 74).

Was bei negativem Erfolge zu beachten.

§ 39. Sind die soeben beschriebenen Versuche, phosphorige Säure in der fraglichen Substanz nachzuweisen, ohne Erfolg geblieben, so geht daraus und aus dem gleichen negativen Erfolg der vorhergehenden, auf die Ermittelung unoxydirten Phosphors gerichteten Prüfung ziemlich unzweifelhaft hervor, dass jene Substanz zu keinem Zeitpunkte Phosphor enthalten habe. Sind aber nur die Prüfungen auf unoxydirten Phosphor negativ geblieben, die Prüfungen auf phosphorige Säure aber affirmativ ausgefallen, so weist letztere Thatsache keineswegs mehr so unbedingt wie ehedem auf das Entgegengesetzte hin. Die phosphorige Säure ist allerdings noch niemals als normaler Bestandtheil des lebenden Organismus vorgefunden worden, wie solches bekanntlich mit der Phosphorsäure der Fall ist, und auch deren Entstehung aus vorhandenen Phosphorsäuresalzen durch Fäulniss hat man noch nicht beobachtet, aber es werden in neuerer Zeit verschiedene Verbindungen der unterphosphorigen Säure mit Basen, so mit Natron, Kalk und Eisenoxyd, mehrfach als Heilmittel benutzt. Nun verhält sich aber die unterphosphorige Säure im Wasserstoff entwickelnden Apparate der phosphorigen Säure durchaus ähnlich, und es liegt nicht ausser dem Bereiche der Möglichkeit, dass die auf diesem Wege gewonnenen Anzeigen von der Gegenwart der letzteren Säure nicht von dieser, sondern von unterphosphoriger Säure, in Folge des vorangegangenen Gebrauches von derartigen Heilmitteln, herrühren. Dieses auf chemischem Wege mit Bestimmtheit zu entscheiden, ist nicht wohl möglich, doch darf der chemische Inquirent es nicht unterlassen, wenn die chemische Untersuchung Resultate der erwähnten Art (Nichtwahrnehmung von unoxydirtem Phosphor, dagegen Wahrnehmung von Erscheinungen, welche auf das Vorhandensein von phosphoriger Säure hinweisen) ergeben, in seinem Berichte dieses Umstandes zu erwähnen: die weitere Nachforschung nach dieser Richtung hin innerhalb der Umgebung des Beschädigten liegt aber ausser dem Bereiche seiner Aufgabe.

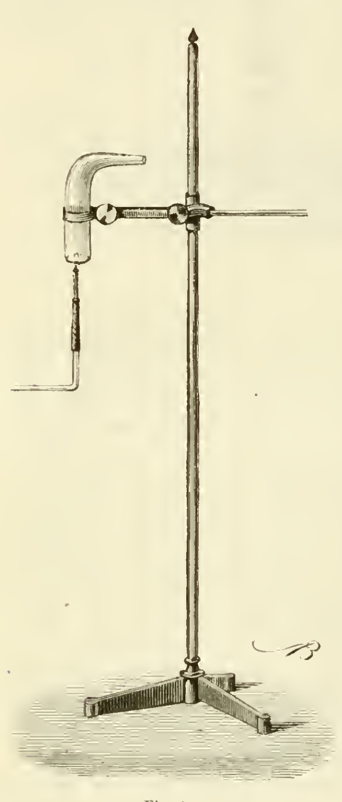


Fig. 19.

Die Erkennung der erwähnten als Heilmittel angewandten unterphosphorigsauren Salze als solche, wenn Reste davon in reiner Form oder in einfacher Lösung vorliegen, unterliegt übrigens keiner Schwierigkeit.

Arzneilich benutzte unterphosphorigsaure Salze.

Das unterphosphorigsaure Natron (*Natrum hypophosphorosum*) ist ein weisses krümeliges Pulver oder eine blätterig-krystallinische Masse; in einem trockenen Reagircylinder erhitzt, giebt es zunächst Wasser, dann selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas aus und hinterlässt einen gelblich gefärbten Rückstand von pyrophosphorsaurem Natron. Es ist in Wasser reichlich löslich zu einer Flüssigkeit, welche schwach alkalisch reagirt, durch Weingeist gar nicht oder nur unerheblich getrübt wird, ebenso auch nicht oder doch nur in sehr geringem Grade durch eine Auflösung von Chlorcalcium, und Silberlösung schwärzt.

Der unterphosphorigsaure Kalk (*Calcaria hypophosphorosa*) erscheint entweder als kleine farblose durchsichtige Krystalle, oder, wenn zerrieben, als weisses Pulver, giebt beim Erhitzen in einem trockenen Reagircylinder leicht entzündliche phosphorische Dämpfe, und hinterlässt einen röthlich-gelben Rückstand. Er ist in Wasser reichlich löslich, nicht in Weingeist. Die wässerige Lösung wird nach grosser Verdünnung durch verdünnte Schwefelsäure nicht getrübt, wohl aber durch Lösungen von Oxalsäure und von Höllenstein. Der letztere Niederschlag, anfangs weiss, wird bald schwarz.

Das unterphosphorigsaure Eisenoxyd (*Ferrum oxydatum hypophosphorosum*) ist ein gelblich-weisses Pulver; in einem Reagircylinder über der Weingeistlampe erhitzt, bläht es sich stark auf und giebt selbstentzündliche phosphorische Dämpfe. In Wasser ist es nicht löslich, wohl aber beim Zusatze von etwas Salzsäure; diese Lösung wird durch aufgelöstes gelbes Blutlaugensalz blau gefärbt und gefällt. Es ist auch in einer Lösung von unterphosphorigsaurem Natron löslich, diese Lösung, welche zuweilen als Arzneimittel gereicht wird, hinterlässt beim Verdunsten einen Rückstand, der beim Erhitzen die oben bemerkte Erscheinung darbietet. Der Glührückstand wird von Salzsäure gelöst und die nachträglich mit Wasser verdünnte Lösung verhält sich gegen aufgelöstes gelbes Blutlaugensalz wie soeben angegeben.

---

§ 40. Rother Phosphor. Phosphor kommt noch von anderer Beschaffenheit vor, als der eben besprochenen farblosen. Man nennt ihn allotropischen oder auch rothen Phosphor, weil er vom farblosen zunächst durch eine rothe Farbe sich unterscheidet. Man hat ihn auch amorphen Phosphor genannt, was minder richtig ist, weil ja auch der farblose biegsame Phosphor gewöhnlich nichts krystallinisches darbietet. Der rothe Phosphor entsteht aus dem farblosen durch mehrstündiges Erhitzen bei einer Temperatur zwischen 230 und 250° C. innerhalb einer sauerstofffreien Atmosphäre, wobei der heissflüssige farblose Phosphor allmälig ganz und gar in eine rothe feste Masse übergeht, welche dann unter Wasser zerrieben und nachträglich mit Schwefelkohlenstoff oder heisser Kalilauge behandelt wird, um noch eingemengte Reste von gewöhnlichem Phosphor auszuziehen, da der entstandene rothe Phosphor in dem genannten so kräftigen Lösungsmittel des erstern unlöslich ist, und auch von der warmen Kalilauge, welche den farblosen Phosphor so leicht in phosphorige Säure und Phosphorwasserstoff überführt, nicht verändert wird. Nach dieser Behandlung bleibt nun der veränderte Phosphor in Gestalt eines tief cochenillerothen Pulvers zurück und kommt nach vorgängigem Trocknen in solcher Form in den Handel.

Rother Phosphor.

Dieser rothe Phosphor ist, wenn von gewöhnlichem Phosphor vollkommen frei, geruch- und geschmacklos, an der Luft sehr lang unveränderlich (pulveriger rother Phosphor, wohl 10 Jahre in einem mit Glasstöpsel versehenen, aber nicht luftdicht verschlossenen Glase aufbewahrt, war endlich zu einem dicken sauren rothen Brei zerflossen, die mit Wasser verdünnte und abfiltrirte Flüssigkeit enthielt viel Phosphorsäure, aber nur Spuren von phosphoriger Säure) und leuchtet im Finstern nicht eher, als bis er mindestens auf 200° C. erhitzt wird. Weiter erhitzt, fängt er Feuer und verbrennt langsam zu Phosphorsäure; auch durch starken Schlag und heftiges Reiben fester Stücke kann Entzündung eintreten. Bei abgehaltener Luft über 260° C. erhitzt, verwandelt er sich wieder in gewöhnlichen Phosphor und destillirt als solcher über. Der rothe Phosphor ist in allen Lösungsmitteln, welche den farblosen Phosphor lösen, unlöslich, wird auch,

wie schon angeführt, von Kalilauge nicht angegriffen. In Gaben von 3 Grammen Hunden beigebracht, hat derselbe keine Wirkung gezeigt, was eben wohl mit seiner Unlöslichkeit und Widerstandsfähigkeit chemischen Agentien gegenüber zusammenhängt. Da derselbe jedoch leicht noch Spuren von gewöhnlichem Phosphor enthalten kann, so dürften immerhin derartige Versuche an Menschen grosse Vorsicht erfordern.

VI. Metallgifte.

Metallgifte. § 41. Alle resorbirbaren schwermetallhaltigen Zubereitungen üben eine störende Einwirkung auf den thierischen Körper aus, und viele sogar in sehr hohem Grade, so dass schon sehr kleine Dosen davon hinreichen, acute Vergiftungszufälle hervorzurufen. Besonders ist letzteres der Fall mit den löslichen Verbindungen des Arsens, Antimons, Kupfers, Bleies, Quecksilbers, Silbers und Goldes, in geringerem Grade mit denen des Wismuths, Zinks und Zinns. Es sollen daher diese Metalle und ihre in Künsten und Gewerben und als Heilmittel benutzten, somit im Handel und Wandel verbreiteten Verbindungen in gerichtlich-analytisch-chemischer Beziehung hier näher erörtert werden.

Allgemeines Gegenmittel. Unter allen chemischen Gegenmitteln bei Vergiftungen durch Metallgifte besitzt ein Gemeng aus hydratischem Schwefeleisen und hydratischer Magnesia mit Wasser (vgl. S. 3) jedenfalls die ausgedehnteste Wirksamkeit. Alle aufgelösten Metallgifte werden dadurch zersetzt; es entsteht ein unlösliches und darum verhältnissmässig unschädliches Schwefelmetall, Eisenoxydulhydrat und ein Magnesiasalz. Sogar das sonst schwierig zersetzbare Cyanquecksilber wird dadurch unschädlich gemacht, indem es in Schwefelquecksilber und Magnesium-Eisencyanür übergeführt wird. Es ist daher auch in allen Vergiftungsfällen, wo die Art des genossenen Metallgiftes unbekannt und specielle Gegenmittel, z. B. Eisenoxydhydrat, Eiweiss leicht nur eine zweideutige Hülfe bringen würden, die Anwendung dieser Mischung nicht genug zu empfehlen.

1. Arsenikalische Gifte.

Arsenikalische Gifte. § 42. Zu den arsenikalischen Zubereitungen, welche in Folge ihrer durch ihre Verwendung in Künsten und Gewerben und in der Medicin bedingten Verbreitung Gegenstände gerichtlich-chemischer Untersuchung und Nachweisung werden können, gehören das metallische Arsen selbst, dessen Sauerstoffverbindungen, arsenige und Arsensäure, und gewisse Verbindungen dieser Säuren mit Kali, Natron, Kupferoxyd, endlich dessen künstlich erzeugte Verbindungen mit Schwefel, das sogenannte gelbe und rothe Arsenikglas; welche stets mehr oder weniger, häufig sehr viel arsenige Säure eingemengt enthalten.

Als specielles Gegenmittel bei Vergiftungen durch arsenige Säure und Arsensäure im freien Zustande haben sich besonders das in Wasser suspendirte gallertartige (colloidische) Eisenoxydhydrat und ebenso die säurefreie oder gebrannte Magnesia in gleicher Form (Magnesiamilch) als sehr wirksam erwiesen.

Ist aber die eine oder die andere Säure in Form von arsenig- oder arsensaurem Alkali genossen worden, so muss der wässerigen Mischung aufgelöstes essigsaures Eisenoxyd oder aufgelöste essigsaure Magnesia bei der Anwendung zugefügt werden. Gegen arsenigsaure und arsensaure Salze mit Schwermetalloxyden als Basis (z. B. die arsenikalischen Kupferfarben) ist hydratisches Schwefeleisen jedenfalls das wirksamste Gegenmittel. In der sechsten Ausgabe der Preuss. Pharmakopöe war als Antidot bei Arsenikvergiftungen das in Wasser suspendirte Eisenoxydhydrat unter dem Namen (*Ferrum (oxydatum) hydricum in Aqua* aufgenommen, welches zu solchem Zwecke zuerst von Berthold und Bunsen empfohlen worden. Die siebente Ausgabe der Pharmakopöe enthält dieses Präparat nicht, sondern an dessen Stelle, aber unter gleicher Benennung (die neue Reichspharmakopöe, Ph. Germ. 1872, bezeichnet es als *Antidotum Arsenici*), ein Gemisch aus Eisenoxydhydrat, Magnesiahydrat, salzsaurer Magnesia und Wasser, welches jedoch nicht vorräthig gehalten, sondern jedesmal ex tempore durch Mischen von 30 Gewichtstheilen officineller Eisenchloridlösung (oder an deren Stelle 60 Theile offic. schwefelsaurer Eisenoxydflüssigkeit, Ph. Germ. 1872) mit einem sorgfältig bereiteten Gemisch aus 7 Theilen gebrannter Magnesia und 133 Theile Wasser bereitet werden soll. Da nun in den meisten Fällen, wo man des Präparats bedarf, Gefahr im Verzug ist, das sorgfältige Zerrühren der Magnesia mit dem Wasser aber doch eine geraume Zeit in Anspruch nimmt, so dürfte es jedenfalls sehr zweckmässig sein, mindestens die Magnesiamischung (*Magnesia usta s. hydrica in Aqua* oder noch kürzer *Lac Magnesiae*) vorräthig zu halten, so dass es bei vorkommendem Falle nur des Zusammengiessens bedürfte. Ist es doch ausserdem noch in vielen anderen Fällen von Wichtigkeit, solches Magnesiagemisch schnell bei der Hand zu haben; auch verwandelt sich, wie bereits erwähnt, die gebrannte Magnesia bei längerer Berührung mit Wasser allmälig in Hydrat, dessen Wirksamkeit in allen Fällen sich weit schneller äussert, als die der weit dichtern reinen gebrannten Magnesia.

Gegenmittel.

a) Metallisches Arsen.

Metallisches Arsen.

§ 43. Das im Handel vorkommende metallische Arsen (gewöhnlich *Cobaltum* genannt, obwohl es mit dem wirklichen Cobalt nichts gemein hat) ist entweder das natürliche gediegene Arsen, welches Rinden und Topfscherben ähnliche Bruchstücke, daher der Name Scherbenkobalt (*Cobaltum in testis*), von grauschwarzer Farbe ohne metallischen Glanz bildet, oder es ist das aus dem Arsenkies (Arseneisen rein oder mit Schwefeleisen, in letzterem Falle auch Misspickel genannt, verbunden) durch Sublimation gewonnene Product, welches gewöhnlich bröckliche, aus glänzenden Blättchen bestehende Massen (Fliegenstein, Mückenstein) darstellt. Es ist in der einen und der andern Form als metallisches Arsen leicht zu erkennen, wenn man ein noch so kleines Bruchstückchen davon in einer schmalen an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre (Fig. 20) über der Weingeistflamme erhitzt — es verdampft (das natürliche verdampft nicht immer vollständig in Folge des selten fehlenden Gehalts an fremden feuerbeständigen Metallen), ohne vorher zu schmelzen, und der Dampf verdichtet sich oberhalb der erhitzten Stelle in Gestalt eines grauschwarzen spiegelnden Ueberzugs. Wird es durch weiteres Erhitzen theilweis aus der Röhre herausgetrieben, so verbreitet der Dampf einen unverkennbaren höchst widerlichen Knoblauchgeruch. — Fein zerrieben und mit Wasser gekocht, giebt es an letzteres stets Spuren von arseniger Säure ab, und die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoffwasser gelb gefärbt und bei nachträglichem Zusatze von etwas



Fig. 20.

Salzsäure gelb gefällt. Der gelbe Niederschlag wird von Salmiakgeist und ebenso von einer Auflösung von kohlensaurem Ammon sehr leicht aufgenommen, nicht aber durch mässig erwärmte offic. reine Salzsäure.

Erkennung des metallischen Arsens.

Metallisches Arsen ist im Bleischrot zu 0,3 bis 0,5 Proc. enthalten (vgl. Handb. der angew. pharmac. und techn. chem. Analyse 1870. S. 287), macht auch einen Bestandtheil mancher natürlich vorkommenden Verbindungen (Arsenmetalle, so z. B. Arsenikeisen, Arsenikspiessglanz, Arsenikcobalt, Arseniknickel) aus und ebenso gewisser künstlich



Fig. 21.

erzeugter Metalllegirungen, so des Spiegelmetalls und des chinesischen Weisskupfers, welches letztere gegenwärtig durch das sogenannte Neusilber oder Argentan (aus Kupfer, Zink und Nickel bestehend) wohl gänzlich verdrängt sein dürfte. Man erkennt das Arsen in solchen Legirungen mehrentheils leicht beim Erhitzen einer kleinen Probe auf der Kohle in der innern Löthrohrflamme — auch ein sehr kleiner Gehalt an Arsen kann an dem hierbei auftretenden Knoblauchgeruch wahrgenommen werden. Beim Erhitzen im Kölbchen (Fig. 21) oder noch besser in einem Strom trockenen Wasserstoffgases (vgl. § 45, Fig. 25) geben manche von diesen arsenikalischen Körpern ein Sublimat von metallischem Arsen.

b. Arsenige Säure.

Arsenige Säure.

§ 44. Die arsenige Säure (*Acidum arseniosum*), gewöhnlich auch weisser Arsenik (*Arsenicum album*) genannt, kommt im Handel entweder als weisses Pulver (Giftmehl) vor, dem sehr häufig Gyps oder Schwerspath betrügerischer Weise beigemengt ist (in welchem Falle es beim Erhitzen einer kleinen Probe in einem trockenen schmalen Reagircylinder nicht vollständig aufsublimirt, und beim Kochen mit Kalilauge nicht vollständig gelöst wird), oder in verschieden grossen Stücken, welche von aussen nach innen mehr oder weniger tief porcellanartig weiss und undurchsichtig erscheinen, nicht selten aber im Innern eine durchsichtige glasige Beschaffenheit (Arsenikglas) zeigen, und bisweilen auch schichtweis gelblich (durch einen geringen Gehalt an Schwefelarsen) gefärbt sind.

Erkennung der arsenigen Säure.

Wird etwas davon im Kölbchen (S. 80, Fig. 21) oder auch in einer an beiden Enden offenen Glasröhre (Fig. 22) über der Weingeist- oder Gasflamme erhitzt, so wird die Probe, ohne vorher zu schmelzen, verflüchtigt und lagert sich im obern kältern Theile als weisses krystallinisches Sublimat wieder ab. Ganz ähnlich verhält es sich, wenn die Erhitzung auf der Kohle mittelst der äussern Löthrohrflamme und mit der Vorsicht vorgenommen wird, dass die als Unterlage dienende Kohle nicht zum Glühen kommt. Die verflüchtigte arsenige Säure lagert sich entfernt von der erhitzten Stelle zum Theil wieder ab und bildet einen weissen Beschlag auf der Kohle, welcher, mit der Lupe betrachtet, oktaëdrisch-krystallinisch erscheint. Ein Knoblauchgeruch wird hierbei nur dann wahrgenommen, wenn die Probe mit der glühenden Kohle in Berührung kommt, oder wenn der weisse Beschlag zuletzt hastig mit der innern (reducirenden) Flamme angeblasen wird. Ganz unzweideutig tritt aber dieser für Arsen charakteristische Geruch hervor, wenn das Prüfungsobject mit etwas trocknem kohlensaurem Natron gemengt und das Gemenge dann auf der Kohle rasch durch die innere Flamme erhitzt wird. Soll das durch Reduction der arsenigen Säure abgeschiedene Metall sichtbar gemacht und gesammelt werden, so benutzt man zur Ausführung des Versuchs eine enge, an dem verschlossenen Ende verschmälerte Glasröhre (Fig. 23). In diese bringt man zunächst die Probe (a), welche noch kleiner als ein Nadelkopf sein kann, darüber einige Splitterchen frisch ausgeglüheter Kohle (b) ein, erhitzt dann über der einfachen Weingeistlampe zunächst die Kohle bis zum Glühen und darauf rasch auch das äusserste Ende der Röhre, wo die Probe sich befindet, — die arsenige Säure verdampft und wird beim Hinüberströmen über die glühende Kohle von dieser zu Metall reducirt, welches oberhalb der erhitzten Stelle zu einem spiegelnden grauschwarzen Sublimat (c) sich verdichtet. Durch allmälige weitere Erhitzung kann dieses Sublimat leicht weiter nach dem offenen Ende zu getrieben werden, so dass endlich auch der Knoblauchgeruch vollkommen deutlich wahrgenommen wird, oder man bricht das verschmälerte verschlossene Ende ab, schüttet die Kohlensplitter aus und treibt das Arsen durch Erhitzen hinaus, indem man gleichzeitig das entgegengesetzte Ende mit dem Finger verschliesst.

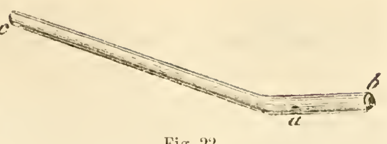


Fig. 22.

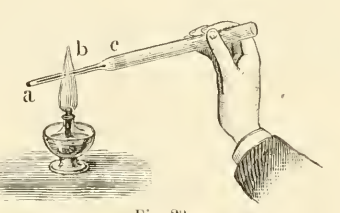


Fig. 23.

Verhalten zu Wasser.

§ 45. Vom Wasser wird die arsenige Säure schwierig benetzt, daher auch nur langsam gelöst, und zwar bei anhaltender Digestion von heissem Wasser viel reichlicher als von kaltem. Die gesättigte kalte Lösung enthält $^1/_{40}$ bis $^1/_{36}$ und unter Umständen, d. h. wenn die angewandte Säure vorherrschend noch den glasigen Zustand besass, nicht unerheblich mehr davon in Lösung; bei längerer Aufbewahrung scheidet sich in solchem Falle ein Theil des Aufgelösten krystallinisch wieder ab. Weingeist verhält sich umgekehrt. Verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure

nehmen nicht viel mehr als reines Wasser auf; viel mehr dagegen Chlorwasserstoffsäure, Weinsäure und alkalische Flüssigkeiten.

Verhalten der gelösten arsenigen Säure zu Reagentien.

Die Lösung der arsenigen Säure in reinem Wasser ist farb- und geruchlos, reagirt nur sehr schwach auf Lackmus (das Giftmehl des Handels ist jedoch nicht selten schwefelsäurehaltig, wenn unter Anwendung von schwefelhaltigem Giftkies gewonnen, und reagirt in solchem Falle sehr deutlich sauer), schmeckt etwas herb und metallisch, hinten nach süsslich. Sie bietet Reagentien gegenüber Reactionen dar, welche in ihrer Gesammtheit leicht zur Erkennung der arsenigen Säure führen, wenn diese in reiner und unter Umständen auch in gemischter wässeriger Lösung vorliegt. Diese Reagentien sind:

1) Kalkwasser. Es bewirkt, einer wässerigen Lösung von arseniger Säure bis zur alkalischen Reaction zugesetzt, einen weissen Niederschlag von arsenigsaurem Kalk, welcher beim Zusatze einer Lösung von Salmiak oder anderen Ammoniumsalzen verschwindet, daher auch nicht entsteht, wenn solche bereits vorhanden sind (ähnlich verhalten sich Arsensäure und noch manche andere Säuren).

2) Ammoniakalische Bittersalzlösung (vgl. S. 73). Diese veranlasst ebenfalls eine weisse Trübung (arsenigsaure Magnesia), welche auch durch Salmiak verschwindet; letzteres ist bei Arsensäure nicht der Fall, hat man daher bei einem zweiten Versuche die Lösung der arsenigen Säure zuvor mit Chlorwasser bis zum Vorherrschen des Geruchs versetzt, wodurch sie in Arsensäure übergeführt wird, und fügt dann von dem oben genannten Reagens hinzu, so entsteht allmälig ein krystallinischer Niederschlag (arsensaure Ammon-Magnesia vgl. §§ 49. 2), welcher nun durch Salmiaklösung nicht mehr hinweg genommen wird.

3) Höllensteinlösung. Diese bewirkt unmittelbar keine Veränderung, wird aber nachträglich verdünnter Salmiakgeist behutsam hinzugetröpfelt, so entsteht ein gelber Niederschlag (arsenigsaures Silberoxyd), welcher bei weiterem Zutröpfeln von Salmiakgeist gelöst wird (Phosphorsäure verhält sich ähnlich). Wird die ammoniakalische Lösung bis zum Kochen erhitzt oder der Reagircylinder längere Zeit in kochendem Wasser tauchen gelassen, so überkleiden sich die Wandungen desselben mit metallischem Silber (dies findet mit der ammoniakalischen Lösung des phosphorsauren Silberoxyds nicht statt), die Flüssigkeit enthält nun Arsensäure in Lösung und giebt mit Höllensteinlösung einen bräunlichrothen Niederschlag (arsensaures Silberoxyd). — Die gelbe Farbe des arsenigsauren Silberoxyds geht allmälig in eine graue über.

4) Kupfervitriollösung. Diese veranlasst ebenfalls unmittelbar keinen Niederschlag, wird aber nachträglich verdünnte Kalilösung hinzugetröpfelt, so entsteht zunächst ein zeisiggrüner Niederschlag (arsenigsaures Kupferoxyd, auch Schwedischgrün, Scheel'sches Grün genannt), welcher bei weiterem Hinzutröpfeln von Kalilauge mit blauer Farbe sich löst. Wird nun die blaue alkalische Flüssigkeit erwärmt, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, so wird rothes Kupferoxydul abgeschieden. Die arsenige Säure ist hierbei in Arsensäure übergegangen und als arsensaures Kali in Lösung geblieben; wird daher diese letzte, nachdem sie abfiltrirt und dann mit Salpetersäure neutralisirt worden, von Neuem mit etwas Kupfervitriollösung versetzt, so entsteht nun ein blauer Niederschlag (arsensaures Kupferoxyd), welcher beim Erwärmen mit Kalilauge schwarz wird.

Es sind übrigens diese unter 3 und 4 beschriebenen Reactionen nur bei einer reinen wässerigen Lösung für die Anwesenheit von arseniger Säure beweisend, da dieselben auch bei Abwesenheit dieser letztern durch gewisse organische Substanzen mehr oder weniger ähnlich hervorgebracht werden können.

Verhalten der gelösten arsenigen Säure gegen Schwefelwasserstoff.

5) Schwefelwasserstoffwasser. Dieses färbt die reine wässerige Lösung der arsenigen Säure gelb, und erst nach längerer Zeit entsteht ein gelber Niederschlag. Derselbe gelbe Niederschlag entsteht aber sogleich, wenn zu der wässerigen Lösung der arsenigen Säure vor oder nach dem Zusatze von Schwefelwasserstoffwasser etwas Salzsäure oder Weinsäure zugegeben wird. Der gelbe Niederschlag ist Schwefelarsen (arseniges Sulfid, in der quantitativen Zusammensetzung mit natürlichem Operment identisch) und als solches zunächst dadurch charakterisirt, dass er durch officinelle reine Salzsäure weder in der Kälte, noch auch beim Erwärmen, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, zersetzt, folglich auch nicht aufgenommen wird (Unterschied von dem sehr ähnlichen unter gleichen Verhältnissen entstehenden Schwefelcadmiumniederschlage, welcher durch Salzsäure beim Erwärmen in der erwähnten Weise sehr rasch zersetzt und in Chlorcadmium übergeführt wird, und ebenso von dem ebenfalls gelben, aber in Betreff der Farbennuance doch weniger ähnlichen Schwefelzinnniederschlage, welcher beim Erhitzen mit Salzsäure ebenfalls ziemlich rasch in Zinnchlorid übergeht). Wird jedoch der Schwefelarsenniederschlag in einem Destillirkölbchen (vgl. S. 31, Fig. 8) mit offic. reiner Salzsäure oder besser mit einem Gemisch aus dieser letztern und reiner dreifach-gewässerter Schwefelsäure gekocht, so wird das Schwefelarsen zwar ebenfalls zersetzt, aber um sehr vieles langsamer und schwieriger als gelbes Schwefelzinn, und in Schwefelwasserstoff und Chlorarsen übergeführt, welche beide sich verflüchtigen, so dass die innern Wandungen des Dampfabführungsrohrs durch Regeneration von Schwefelarsen sich gelblich beschlagen. Das Auftreten von Schwefelwasserstoff wird vermieden und die Zersetzung des Schwefelarsens sehr beschleunigt durch Hinzugeben von etwas sublimirtem Eisenchlorid. Das Destillat giebt nun mit Schwefelwasserstoffwasser einen gelben Niederschlag, was bei gleicher Behandlung sowohl von Schwefelcadmium als auch von Schwefelzinn niemals der Fall ist. — Von Salmiakgeist, überhaupt von alkalischen Flüssigkeiten (Auflösungen von ätzenden und kohlensauren Alkalien, von offic. borsaurem und phosphorsaurem Natron), ebenso von zweifach-schwefeligsaurem Alkali wird Schwefelarsen leicht und farblos aufgenommen (weiterer Unterschied vom Schwefelcadmium, welches in alkalischen Flüssigkeiten gar nicht löslich ist, und vom gelben Schwefelzinn, welches zwar von alkalischen Sulfureten leicht, aber von Aetzammoniak schwierig und unvollkommen, von kohlensaurem Ammon, bor- und phosphorsaurem Natron und von zweifach-schwefeligsaurem Alkali nicht aufgenommen wird); daher findet auch in alkalischen Lösungen von arseniger Säure, so z. B. in der Fowler'schen Solution (*Liquor Kali arseniosi* Ph. Germ. 1872) die Reaction nicht unmittelbar statt, wohl aber bei vorgängigem oder nachträglichem Zusatze von wenig Salzsäure. Die weitere Prüfung des Schwefelarsenniederschlags, behufs unzweifelhafter Constatirung, geschieht wie S. 85 unter α und β näher angegeben.

Wenn eine auf arsenige Säure durch Schwefelwasserstoff (nach vorgängiger Ansäuerung durch reine Salzsäure) zu prüfende Flüssigkeit anderweitige Metalle enthält, welche unter ähnlichen Verhältnissen durch Schwefelwasserstoff mit dunkler Farbe gefällt werden, als Kupfer, Blei, Wismuth, Quecksilber, so ist

Erkennung von Schwefelarsen bei Anwesenheit anderer Schwefelmetalle.

die unmittelbare Erkennung etwa entstandenen Schwefelarsens natürlicher Weise nicht möglich. Man muss in solchem Falle nach vollständiger Ausfällung den Niederschlag im verschlossenen Kölbchen sich absetzen lassen, darauf die überstehende Flüssigkeit klar abgiessen, den Bodensatz in einem kleinen Filter sammeln, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aussüssen, dann, nachdem das Filter mit einem Glasstabe durchstochen worden, mittelst der Spritzflasche in das Kölbchen zurückbringen, etwas Aetznatron- oder Natriumsulfhydratlösung hinzutröpfeln, von Neuem Schwefelwasserstoffgas bis zur vollständigen Sättigung (damit kein Schwefelquecksilber, wenn etwa vorhanden, gelöst bleibe) einströmen lassen und die trübe Mischung, nach sorgfältigem Verschlusse des Kölbchens, zur Abklärung bei Seite stellen. Sobald der Niederschlag sich vollständig abgesetzt, wird die klare alkalische Flüssigkeit in ein anderes Kölbchen behutsam abgegossen, der Rest filtrirt, das Filter und dessen Inhalt mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgesüsst und die gesammte Flüssigkeit von Neuem mit reiner Salzsäure sauer gemacht — bei Abwesenheit von Arsen (ebenso auch von Zinn, Antimon, Gold) tritt hierbei nur eine geringe rein weisse Trübung ein durch Abscheidung von etwas Schwefel; bei Anwesenheit von Arsen allein dagegen ist die Trübung gelb und ebenso der allmälig sich bildende Niederschlag, welcher selbstverständlich nun einer weiteren Prüfung (vgl. u.) unterworfen wird. — Ist aber die entstandene Trübung weder rein weiss (Schwefel), noch rein gelb (Schwefelarsen), sondern missfarbig gelb oder mehr oder weniger orange oder endlich mehr oder weniger braun, so lasse man den Niederschlag sich setzen, giesse die überstehende Flüssigkeit behutsam ab, gebe von Neuem schwefelwasserstoffhaltiges Wasser auf, lasse wiederum absetzen und giesse ab. Der in solcher Weise wohl ausgesüsste Niederschlag wird nun schliesslich mit offic. Lösung von kohlensaurem Ammon eine kurze Weile unter Umschütteln digerirt, darauf auf ein Filter gegeben und das Filtrat mit reiner Salzsäure angesäuert. Bei Anwesenheit von Schwefelarsen erscheint nun der Niederschlag rein gelb. Oder, was noch kürzer ist, man behandelt den missfarbigen Niederschlag in der S. 83 erwähnten Weise im Destillirkölbchen (Fig. 8, S. 31) mit Salzsäure und einem kleinen Zusatze von Eisenchlorid und prüft das Destillat zunächst mit Schwefelwasserstoffgas (bei Anwesenheit von Arsen entsteht eine rein gelbe Trübung), darauf, wenn diese Prüfung negativ ausgefallen, mit Schwefelwasserstoffwasser (eine nun eintretende orangegelbe Trübung und ähnlicher Niederschlag würde auf Antimon hinweisen). Bei Ausführung dieses Versuchs wird von vorn herein ein klein wenig offic. reine Salzsäure in den als Recipienten dienenden weiten Reagircylinder gegeben und darauf geachtet, dass das Dampfabführungsrohr während der ganzen Dauer des Versuchs stets oberhalb der Flüssigkeit ausmünde, es sei denn, dass der Destillirapparat mit einer als Sicherheitsrohr dienenden Trichterröhre versehen sei (vgl. Fig. 9, S. 45), in welchem Falle das Dampfabführungsrohr ohne Bedenken innerhalb des flüssigen Inhalts des Recipienten ausmünden kann. — Noch eine andere Methode, einen in alkalischer Sulfhydratlösung durch Salzsäure veranlassten farbigen Niederschlag auf Arsengehalt zu prüfen, ist folgende. Man giebt zu dem in dem Setzkölbchen zurückgebliebenen ausgesüssten Niederschlag von einer Auflösung von zweifach-schwefeligsaurem Kali (reines kohlensaures Kali wird in der zehnfachen Menge Wassers gelöst, in diese Lösung Schwefeligsäuregas bis zur vollständigen Sättigung der Flüssigkeit eingeleitet und diese Flüssigkeit in kleinen Gläsern, welche mit mit Paraffin getränkten Korkstöpseln luftdicht verschlossen sind, zum Gebrauche aufbewahrt) gegeben, das Gemisch zunächst in gelinder Wärme digerirt, darauf bis zum Sieden erhitzt und dabei erhalten bis alle schwefelige Säure theils ausgetrieben, theils in unterschwefelige Säure übergeführt ist. Man lässt erkalten, filtrirt die Flüssigkeit von dem Ungelösten ab und lässt Schwefelwasserstoffgas in das Filtrat einströmen — bei Anwesenheit von Schwefelarsen in dem Niederschlage ist letzteres als arsenige Säure in die Flüssigkeit übergegangen und wird nun in letzter Instanz als Schwefelarsen wieder ausgefällt (Schwefelzinn, Schwefelantimon, ebenso auch Schwefelgold sind unverändert geblieben (vgl. Bunsen in Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 106, S. 8 u. ff.).

Aber auch bei Abwesenheit jeglichen Metalls kann in einer vorgängig mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff ein missfarbiger Niederschlag veranlasst werden, so wenn die Flüssigkeit gewisse complexe organische Substanzen (albuminöse Stoffe, Pectinstoffe, Schleim) in Auflösung

enthält. Solcher Niederschlag, ein Gemenge von organischer Substanz mit Schwefel, ist in alkalischer Flüssigkeit löslich und wird aus solcher Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden. Die Prüfung solchen Niederschlages auf etwaigen Arsengehalt geschieht nöthigenfalls am sichersten auf die Weise, dass man denselben nach Abguss der überstehenden Flüssigkeit auf ein kleines Filter sammelt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aussüsst, dann trocknet, hierauf das Filter sammt Inhalt in ein kleines Destillirkölbchen (vgl. Fig. 8, S. 31) giebt, mit reiner Salzsäure und einer kleinen Zugabe von Eisenchlorid der Destillation unterwirft (vgl. S. 84) und das Destillat mit Schwefelwasserstoffwasser prüft.

Nachweis des Schwefelarsens als solches.

α) Wird der gelbe Schwefelarsenniederschlag in einem kleinen Filter gesammelt, durch wiederholtes Aufgiessen von schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgesüsst, darauf in dem Filter selbst mit erwärmter verdünnter wässeriger Lösung von kohlensaurem Ammon (1 : 10) übergossen, so wird das Schwefelarsen, unter Zurücklassung etwa beigemengten freien Schwefels, gelöst, fliesst in das untergesetzte Schälchen ab und bleibt beim Verdunsten der Lösung in mässiger Wärme in dem Schälchen zurück. Zerreibt man nun diesen Rückstand, er betrage noch so wenig, in dem Schälchen selbst zunächst mit etwas Magnesit und darauf mit einem angemessenen Zusatze von Cyankalium unter Erwärmen, um alle Feuchtigkeit auszutreiben, giebt dann das völlig trockene Gemeng in ein Reductionskölbchen (Fig. 24) und erhitzt es über der Weingeist- oder Gaslampe, das Kölbchen mittelst eines zusammen gefalteten Papierstreifens in schräger Lage haltend, so wird unter Bildung von Schwefelcyankalium das Schwefelarsen zu Metall reducirt, welches verdampft und im kältern Theile a des Kölbchens zu einem spiegelnden Sublimate sich verdichtet. — Aus dem Schwefelarsen kann noch auf andere Weise metallisches Arsen abgeschieden werden, so wenn man die ammoniakalische Lösung desselben zunächst fast zur Trockene verdunsten lässt, den noch etwas feuchten Rückstand mit nahehin dem 4—5fachen wasserleeren kohlensauren Natrons (noch besser ist verkohltes weinsaures Natron, welches ein poröses Gemenge liefert) mischt, darauf, ohne zu zerreiben, vollends scharf austrocknet, den bröcklichen Rückstand auf einen rinnenförmig gebogenen Streifen eines Kartenblattes schüttet, diesen dann in die weite Röhre a (Fig. 25, S. 86) einschiebt, durch Umdrehen entleert, wieder herauszieht, und die Röhren nun mit dem Wasserstoff entwickelnden Apparate A verbindet (in der Flasche B ist reine concentrirte Schwefelsäure enthalten, um dem durchströmenden Gase alle Feuchtigkeit zu entziehen). Nachdem die Gasentwickelung eine Weile angedauert, alle atmosphärische Luft somit aus dem Apparate ausgetrieben ist, erwärmt man den Theil der Röhre (a), wo das Gemenge sich befindet, anfangs gelinde, um zunächst letzteres noch vollständiger auszutrocknen, dann allmälig stärker bis zum Glühen. Unter Bildung von Natriumsulfhydrat wird auch hier metallisches Arsen abgeschieden und bildet oberhalb der erhitzten Stelle ein spiegelndes Sublimat. Ein sehr kleiner Theil wird von dem Gasstrome fortgeführt und ertheilt der Flamme des nachträglich entzündeten Gases eine bläuliche Färbung.

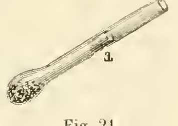


Fig. 24.

β) Der gelbe Schwefelarsenniederschlag wird, wie schon erwähnt, von offic. reiner Salzsäure (1,124) auch beim Erwärmen, durch Eintauchen des Cylinders in siedendes Wasser, nicht zersetzt, daher auch nicht aufgenommen. Setzt man aber der warmen Mischung aufgelöstes chlorsaures

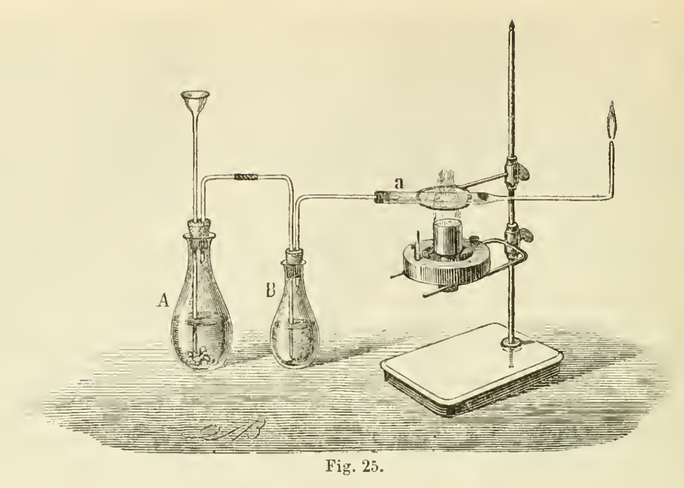


Fig. 25.

Ueberführung des Schwefelarsens in Arsensäure.

Kali tropfenweise zu und fährt mit dem Erwärmen fort, so wird das Arsen zu Arsensäure, der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt. Wird, nachdem der gelbe Niederschlag verschwunden und freies Chlor, durch den Geruch wahrnehmbar, aufgetreten, mit dem Erwärmen fortgefahren, bis alles freie Chlor verdunstet ist, die saure Flüssigkeit darauf mit Salmiakgeist übersättigt und ammoniakalische Bittersalzlösung hinzugegeben, so entsteht allmälig ein Niederschlag von arsensaurer Ammon-Magnesia, welche weiter, wie in § 49 2 sub *a*, *b*, *c* und *d* angegeben, geprüft und als solche unzweifelhaft constatirt werden kann. — Derselbe Zweck, Ueberführung des Schwefelarsens in Arsensäure u. s. w., wird auch erreicht, wenn man den in einem Filter gesammelten Schwefelarsenniederschlag durch Uebergiessen mit erwärmtem Salmiakgeist oder einer erwärmten verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammon (1 : 10) löst, die abgeflossene Lösung in einem Schälchen bei gelinder Wärme eintrocknen lässt, darauf concentrirteste Salpetersäure aufgiebt, im Wasserbade erwärmt und abermals eintrocknet. Der trockene Rückstand wird hierauf mit verdünntem Salmiakgeist aufgenommen und mit ammoniakalischer Bittersalzlösung ausgefällt. — Auch auf trockenem Wege kann die Ueberführung des Schwefelarsens in Arsensäure geschehen, indem man das Schälchen, worin es nach Abdunsten der ammoniakalischen Lösung zurückgeblieben, mit nahehin dem 4—5fachen einer Mischung aus 1 Theil wasserleerem kohlensaurem Natron und 2 Theilen salpetersaurem Natron abreibt, diese Mischung scharf trocknet und noch warm in kleinen Portionen in einen glühenden Porcellantiegel einträgt, oder auch, wenn das Gemenge nur wenig beträgt, in dem Schälchen selbst über der Lampe allmälig bis zum Glühen erhitzt. Der erkaltete Rückstand wird mit etwas verdünnter Salmiaklösung aufgenommen, die Lösung, wenn trübe, filtrirt und das Filtrat mit einer ammoniakalischen Bittersalzlösung ausgefällt u. s. w. (vgl. § 49. 2).

6) Chlorwasserstoffsäure und metallisches Kupfer. Wird in einem Reagircylinder eine wässerige Lösung von arseniger Säure, deren Gehalt daran äusserst gering sein kann, mit einem gleichen Volum oder

darüber offic. reiner Salzsäure versetzt, hierauf ein Streifen blanken dünnen Kupferblechs hineingethan, so dass die Flüssigkeit letzteres überragt, der Cylinder in siedendes Wasser getaucht und eine Zeit lang darin verharren gelassen, so bedeckt sich das Kupfer allmälig mit einem eisengrauen bis schwarzen Ueberzuge von Arsenkupfer. — Anstatt eines Streifens Kupferblechs, behufs der Ausfällung des Arsens aus der übersauren salzsauren Mischung in der vorbeschriebenen Weise, kann auch ein überkupferter Streifen Platinblechs benutzt werden (man erhält solchen leicht, indem man das Platinblech an einem Ende an einen dünnen Eisendraht anhäkelt, darauf in einem Reagircylinder in eine sehr schwach angesäuerte stark verdünnte Lösung von Kupferchlorid oder Kupfervitriol senkt, so dass diese den Platinstreifen nur sehr wenig überragt, und darin durch einige Zeit verharren lässt). Verfährt man mit dem überkupferten Platinblech, wie oben von dem einfachen Kupferblech angegeben, so überzieht es sich bei Gegenwart von arseniger Säure (ebenso auch von Arsensäure) in der sauren Mischung ebenfalls mit grauschwarzem Arsenkupfer. Wird hierauf das Blech in einem kleinen Destillirkolben (vgl. Fig. 8, S. 31 oder Fig. 9, S. 45) mit einer Lösung von sublimirtem Eisenchlorid in 6 bis 8 Theilen reiner Salzsäure von 1,15 bis 1,16 spec. Gewicht übergossen, das Kölbchen mit dem beschickten Stöpsel verschlossen, in den als Vorlage dienenden weiten Cylinder ein wenig Wasser gegeben, oberhalb welchem das Dampfabführungsrohr während der ganzen Dauer der Destillation ausmündet (bei Benutzung des Apparats Fig. 9 kann das Dampfabführungsrohr innerhalb der Flüssigkeit ausmünden), von dem Inhalte des Kölbchens $^1/_4$ bis $^1/_3$ abdestillirt und das Destillat mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers vermischt, so färbt es sich gelb und allmälig sondert sich ein flockiger gelber Niederschlag (Schwefelarsen) ab. Das Platin erscheint, nachdem die Eisenlösung abgegossen und das Blech mit Wasser abgespült worden, vollkommen silberweiss. Dasselbe, d. h. die Ueberführung des Arsens in das Destillat, findet selbstverständlich auch statt, wenn mit Arsen beschlagenes Kupferblech in gleicher Art der Destillation unterworfen wird, nur bleibt hier ein Theil des Kupfers ungelöst.

Ueberführung der arsenigen Säure in Arsenkupfer.

Die Ausfällung des Arsens durch Kupfer in Gegenwart überschüssiger Chlorwasserstoffsäure wird durch die gleichzeitige Anwesenheit organischer Substanzen, z. B. Anilinfarbstoffe, Speisetheile, Magencontenta u. dgl., nicht beeinträchtigt, daher auch in solchen Fällen, wo die Aufsuchung anderer Metallgifte nicht beabsichtigt wird, dieses Verhalten zur Ausmittelung und Ausscheidung von Arsen in und aus derartigen Gemengen benutzt werden kann. Doch darf man anderseits das Beschlagenwerden der Kupferfläche nicht an und für sich schon als Beweis für die Anwesenheit von Arsen ansehen, denn Antimon, Wismuth und nicht minder schwefelige Säure verhalten sich ziemlich ähnlich. Eine weitere Untersuchung des beschlagenen Kupfers durch Destillation mit salzsaurer Eisenchloridlösung in der beschriebenen Weise und Prüfung des Destillats mit Schwefelwasserstoffwasser oder mit übersaurer Zinnchlorürlösung (vgl. unter 7) ist daher unumgänglich.

7) Chlorwasserstoff und Zinnchlorür. Giebt man in einen Reagircylinder zu einem Minimum von einer verdünnten Lösung von arseniger Säure (oder auch von Arsensäure) in Wasser, Salzsäure oder Alkali ein verhältnissmässig grosses Uebermaass von einer gesättigten Lösung von Zinnchlorür in reiner starker Salzsäure*), schüttelt, senkt den Cylinder in siedendes Wasser und lässt eine Zeit lang darin verharren, so färbt sich das Gemisch bald braun bis braunschwarz und allmälig sammelt sich

Ueberführung der arsenigen Säure in metallisches Arsen auf nassem Wege.

ein ähnlicher Niederschlag (metallisches Arsen) am Boden. — Wenn die zu prüfende Flüssigkeit sehr verdünnt ist, daher auch Arsen nur spurweis vorhanden sein kann, so ist es gut, den zur Prüfung zu verwendenden Theil von der fraglichen Flüssigkeit vorher mit einem gleichen Volum reiner dreifach-gewässerter Schwefelsäure (3 Theile reine conc. Schwefelsäure auf 1 Theil Wasser) zu versetzen und nun ein Uebermaass von der übersauren Zinnchlorürlösung hinzuzugeben. **)

Weitere Benutzung dieser Reaction.

Diese Reaction auf Arsen (arsenige und Arsensäure), welche zuerst von A. Bettendorf beobachtet worden, ist ausserordentlich empfindlich und wird durch die Gegenwart von Antimon, Wismuth, Kupfer, Eisen u. s. w. nicht beeinträchtigt, ist daher auch ganz besonders geeignet, um gewisse chemische Präparate, welche nicht selten durch Arsengehalt verunreinigt vorkommen (so Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Wismuth-, Antimon-, Kupfer-, Eisen- und Kobaltpräparate), nach dieser Richtung hin zu prüfen (vgl. Handb. der angew. chem. Analyse, 1870. S. 296), doch ist die Anwesenheit von schwefeliger Säure jedenfalls zu vermeiden, da solche leicht zur Abscheidung von Schwefelzinn und bei Anwesenheit von Kupfer, von Schwefelkupfer Veranlassung geben kann. — Behufs näheren Nachweises, dass der Niederschlag, wie erwähnt, metallisches Arsen ist, kann man nöthigenfalls folgendermaassen zu zu Werke gehen. Man giebt nach längerer Zeit die trübe saure Mischung aus dem Reagircylinder in einen kleinen Setzkolben, verdünnt mit Wasser, lässt absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, giebt von Neuem Wasser auf (wobei die Mischung gewöhnlich durch Abscheidung von Zinnoxyd etwas weisslich trübe wird), lässt wiederum absetzen, giesst ab und wiederholt dieselben Operationen noch einige Male. Man giebt endlich den Niederschlag auf ein kleines Filter aus glattem feinem Filtrirpapier, süsst mit Wasser wiederholt aus, zuletzt mit der Spritzflasche, um den Niederschlag auf einen kleinen Raum zu vereinigen, bis das Abfliessende nicht mehr sauer reagirt, lässt trocken werden und stellt dann damit nachstehende Prüfungen an.

α) Man giebt etwas von dem trocknen Niederschlage in eine schmale, an einem Ende verschlossene Glasröhre und erhitzt über der Weingeistflamme zum Glühen — unter Zurücklassung eines geringen weissen Rückstandes (Zinnoxyd) geht die Probe in Dämpfe über, welche sich oberhalb der erhitzten Stelle zu einem metallisch glänzenden grauschwarzen Sublimate verdichten. Wird das verschlossene Ende der Röhre abgekniffen und durch Erhitzen ein Theil des Sublimats herausgetrieben, wobei man das ursprünglich offene Ende der Röhre durch Aufdrücken des Fingers verschlossen hält, so wird sofort der knoblauchartige Geruch des Arsendampfs wahrnehmbar.

β) Man giebt den mit Niederschlag behafteten Theil des Filters in einen kleinen Kolben, giesst von der oben erwähnten (S. 84) Lösung von Eisenchlorid in Salzsäure auf, destillirt in der a. a. O. beschriebenen Weise einen Theil von der Flüssigkeit ab und prüft das Destillat wie angegeben. — Diese Art der Controle ist besonders in dem Falle angezeigt, wo die Menge des Niederschlags so gering ist, dass derselbe nicht wohl vom Papier abgenommen werden kann.

*) Man bereitet dieses Reagens entweder durch Auflösen von krystallisirtem Zinnchlorür in reiner conc. Salzsäure (spec. Gew. 1,15—1,16) bis zur Sättigung, oder auch folgendermaassen: eine Stange reinen Zinns, etwa von der doppelten Dicke eines Gänsekiels, wird mit einem langen Platindraht spiralförmig umwunden, so dass noch ein langes Stück freien Drahts übrig bleibt, dann in einen weiten Reagircylinder gesenkt und reine Chlorwasserstoffsäure von der obigen Stärke aufgegossen, so dass diese die Zinnstange etwas überragt. Man stellt durch 24 Stunden bei Seite, giesst dann vorsichtig in das Aufnahmegefäss aus, welches mit einem paraffingetränkten Korkstöpsel verschlossen wird. Man wiederholt nach Bedürfnis dieselbe Operation noch 1 bis 2 Mal, nimmt schliesslich den Ueberrest des Zinns heraus, spült mit Wasser ab, entfernt den Platindraht und bewahrt beide zu späterer gleicher Anwendung auf. — Sollte der Platindraht mehr oder weniger schwarz angelaufen erscheinen, so digerirt man denselben eine kurze Weile in einem engen Reagircylinder mit etwas offic. reiner Salpetersäure und spült ihn dann mit Wasser ab.

**) Die Anwendung einer unter Vermeidung starker Erwärmung frisch bereiteten Mischung von der nach der zuletzt beschriebenen Methode gewonnenen Zinnchlorür-

lösung mit dem Volum nach halb so viel reiner conc. Schwefelsäure (vgl. Handb. der angew. chem. Analyse. 1870. S. 396) hat denselben Erfolg. Nach längerer Aufbewahrung enthält aber dieselbe Mischung eine niedere Oxydationsstufe des Schwefels und veranlasst in Folge dieses beim Zusammenbringen mit einer oxydirtes Arsen enthaltenden Flüssigkeit nicht die Ausscheidung von metallischem Arsen, sondern von Schwefelarsen in Gestalt eines schön citrongelben Niederschlages (ebenfalls eine sehr empfindliche Reaction). Bei Anwesenheit von Kupfer wird unter solchen Verhältnissen Schwefelkupfer abgeschieden, wodurch die Arsenreaction ganz verdeckt wird. Wird aber die Prüfung in der oben beschriebenen Weise ausgeführt, so ist die Anwesenheit von Kupfer ohne Einfluss, daher dieselbe auch zum Nachweisen arsenikalischer Kupferfarben in hohem Grade geeignet ist (vgl. § 46, S. 82).

Ueberführung der arsenigen Säure in Chlorarsen.

8) Chlorwasserstoffsäure und Destillation. Wird eine arsenige Säure haltige Lösung, wenn concentrirt unmittelbar, wenn verdünnt nach vorgängiger Concentration durch Verdunstung, mit einem Uebermaasse von concentrirter reiner Chlorwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1,15 bis 1,16) oder von einem Gemisch aus gleichviel offic. reiner Salzsäure und reiner dreifach-gewässerter Schwefelsäure (reine conc. Schwefelsäure mit dem Gewichte nach $^1/_3$ Wasser verdünnt) der Destillation innerhalb des Drahtnetzes (Fig. 26) unterworfen, so wird das Arsen in der Form von Chlorarsen (arseniges Chlorid = $AsCl^3$) verflüchtigt, und sammelt sich in der mit kaltem Wasser umgebenen Vorlage, worin auch etwas wenig Wasser enthalten, innerhalb welchem das Dampfabführungsrohr ausmündet, nebst überdestillirter Salzsäure an. Wird daher ein Antheil von dem Destillate mit gutem Schwefelwasserstoffwasser versetzt, so entsteht eine gelbe Trübung und allmälig ein gelber Niederschlag von Schwefelarsen. — Einen anderen Antheil von dem Destillate versetzt man in einem Reagircylinder mit dem Volum nach gleichviel reiner dreifach-gewässerter Schwefelsäure und darauf mit einem gleichen Volum oder auch mehr von der übersauren Zinnchlorürlösung (vgl. S. 87), schüttelt und senkt den Cylinder in siedendes Wasser — die Mischung färbt sich allmälig dunkelbraun bis schwarz und metallisches Arsen wird abgeschieden (vgl. S. 88).

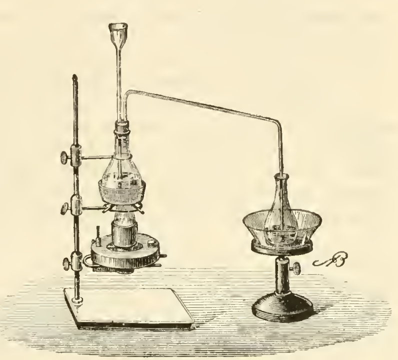


Fig. 26.

Die Ueberführung der arsenigen Säure in flüchtiges Chlorarsen unter den eben beschriebenen Verhältnissen wird durch die Anwesenheit anderweitiger, sowohl anorganischer als auch organischer Substanzen nicht gehindert, wofern nur die ersteren nicht solche sind, welche bei Gegenwart von Salzsäure eine Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure veranlassen können, wie z. B. Salpeter- und Chlorsäuresalze (der Zusatz von etwas Eisenchlorür zu der sauren Mischung macht übrigens dieselben unschädlich), und es beruht hierauf ein treffliches Verfahren, die arsenige Säure aus organischen Gemengen zu isoliren (F. C. Schneider). Je concentrirter die salzsaure Mischung, desto schneller

und vollständiger geht die Destillation von Chlorarsen vor sich, daher die Nothwendigkeit, bei sehr verdünnten Prüfungsobjecten dieselben vorher durch Verdunsten zu concentriren, bevor man sie mit Salzsäure versetzt und der Destillation unterwirft. Sollte aber das dünnflüssige Prüfungsobject schon von vornherein freie Salzsäure enthalten (was allerdings nur selten der Fall sein dürfte), so muss diese, bevor man zur Verdunstung schreitet, durch Hinzumischen eines Ueberschusses von gebrannter Magnesia beseitigt werden. Man verdunstet dann bei gelinder Wärme, spült den syrupigen Rückstand mit reiner Salzsäure in den Destillirkolben ein und führt nun die Destillation aus. Handelt es sich gleichzeitig auch um annähernde quantitative Bestimmung des Arsens, so muss die Destillation noch ein oder zwei Mal, je nach dem Ausfalle der vorangegangenen Prüfung, mit einem neuen Zusatze von Salzsäure wiederholt werden, um sicher zu sein, dass keine arsenige Säure in dem Rückstande zurückgeblieben.

Ueberführung der arsenigen Säure in Arsenwasserstoff

9) Verdünnte Schwefelsäure und Zink. Wird eine arsenige Säure haltige Flüssigkeit mit verdünnter reiner Schwefelsäure (1 : 6) und reinem Zink zusammengebracht, so geht die Oxydation des letztern gleichzeitig auf Kosten des Wassers und der arsenigen Säure vor sich, und es werden in gleichem Zeitmomente Wasserstoff und Arsen frei, welche beide nun im Momente des Auftretens mit einander zu Arsenwasserstoff sich vereinigen (doch wird gleichzeitig auch ein Theil des Arsens metallisch abgeschieden und überkleidet das Zink mit einem schwarzen Ueberzuge), welcher letztere, gleichfalls gasförmig, dem übrigen Wasserstoffgas sich beimengt und demselben besondere Eigenthümlichkeiten ertheilt, die zur Erkennung auch der kleinsten Spuren von Arsen führen können.

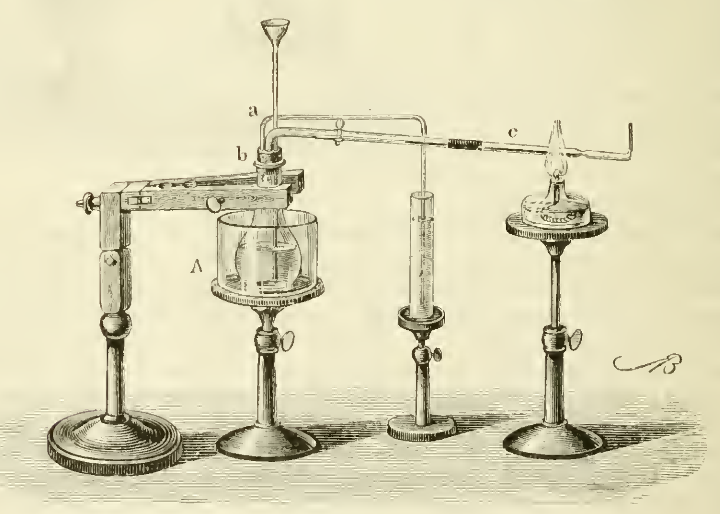


Fig. 27.

Man nimmt zu diesem Zwecke den Versuch in dem Apparate Fig. 27 vor. Zunächst werden Stücken, Abschnitzel oder Stängelchen von reinem (d. h. arsen-, antimon-, schwefel- und phosphorfreiem) Zink in die Flasche A gegeben, dieselbe dann in ein anderes weites Gefäss, welches zur Aufnahme von Kühlwasser bestimmt ist, gestellt und mit dem dreifach tubulirten Kautschukstöpsel verschlossen, worin bereits die einzelnen Theile eingepasst sind, nämlich die Gasausführungsröhren a und b und die Trichterröhre. In beide ersteren ist nahe an der Biegung etwas Baumwolle oder Faser von Baumwolledocht eingeschoben, um etwaige überspritzende Flüssigkeit zurückzuhalten (noch besser ist es, die

und dessen Nachweis.

Hahnröhre b zunächst mit einem weitern, Bruchstücke von geschmolzenem Chlorcalcium enthaltenden Rohre, wie in § 48 2. c. in Fig. 29 a. dargestellt ist, zu verbinden). Der nach abwärts gehende äussere Schenkel der Röhre a mündet innerhalb einer verdünnten Lösung (1 : 100) von salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd aus. Das Rohr b ist mit einem Hahne versehen und mittelst eines Kautschukrohres mit dem Theile c verbunden, und beide werden durch einen eingeschobenen massiven Glasstab in ziemlich wagerechter Lage gehalten. Der Theil c ist nach dem Ende zu verschmälert und endet in einer nach aufwärts gebogenen offenen Spitze. Sobald alles in der eben beschriebenen Weise vorgerichtet ist, wird die Flasche A durch die Trichterröhre bis zu $^1/_3$ mit verdünnter reiner Schwefelsäure (1 : 6) gefüllt, der Hahn aber geschlossen gehalten. Das nun auftretende Wasserstoffgas strömt, mit der atmosphärischen Luft des Apparats gemengt, zunächst durch die Silberlösung und lässt, wenn rein, dieselbe unverändert. Nachdem die Entwickelung eine Zeit lang angedauert und hierdurch alle atmosphärische Luft aus dem Apparat ausgetrieben, wird der Hahn geöffnet und das ausströmende Gas angezündet, wobei man mittelst des Hahns die Flamme so regulirt, dass dieselbe nur ganz klein erscheint. Ist das Gas rein, so ist die Flamme nur blass gelblich gefärbt und setzt auch, wenn sie mit einer Porcellanplatte oder dem Deckel eines kleinen Porcellantiegels niedergedrückt wird (Fig. 28), nichts schwarzes darauf ab. Giesst man nun die arsenige Säure haltige Lösung allmälig durch die Trichterröhre ein, so wird die Gasentwickelung alsbald beschleunigt und es ist nöthig, die Flasche A und den Inhalt durch Eingiessen von kaltem Wasser in das äussere Gefäss abzukühlen. Die Silberlösung färbt sich dunkel, die Gasflamme nimmt eine bläuliche Färbung an, setzt auch auf das Porcellan einen schwarzen Anflug (α) ab, und wird nun das Rohr c durch eine untergehaltene Weingeist- oder Gasflamme an einer Stelle bis zum Glühen erhitzt, so wird das Arsenwasserstoffgas bei dem Hinüberströmen über die erhitzte Stelle zum grossen Theile zerlegt und Arsen abgeschieden, welches oberhalb der erhitzten Stelle sich in Gestalt eines spiegelnden metallischen Sublimats ablagert und zwar sowohl an die Wandungen der Röhre, als auch auf den eingelegten Glasstab; auch zeigt sich währenddem die Gasflamme viel schwächer gefärbt. Wird letztere ausgeblasen, dabei aber die Erhitzung unterhalten, so zeigt das austretende Gas einen deutlichen Knoblauchgeruch. Letzterer wird aber noch stärker wahrgenommen, wenn nach beendetem Versuche der eingelegte Glasstab herausgenommen und die belegte Stelle erhitzt wird. Ueberdeckt man das Gasflämmchen während der ganzen Dauer des Versuches in der S. 76 durch Fig. 19 angedeuteten Weise (jedoch ohne Benutzung einer Platinspitze) mit einem als Schornstein dienenden gläsernen Vorstosse, so schlägt sich die beim Verbrennen entstehende arsenige Säure an dessen Wandungen nieder und kann dann auch hier durch die geeigneten Reagentien (salzsäurehaltiges Schwefelwasserstoffwasser, ammoniakalische Höllensteinlösung) nachgewiesen werden. — Taucht man nach beendetem Versuche das Rohr und den Glasstab, worauf der metallische Anflug sich abgelagert, in etwas verdünntes Bromwasser, so wird letzterer gelöst; giesst man nun die Flüssigkeit in ein kleines Becherglas, lässt das überschüssige Brom an der Luft verdunsten und giebt dann zu dem Reste Schwefelwasserstoffwasser, so entsteht eine gelbe Trübung durch Abscheidung von Schwefelarsen (Antimon würde unter gleichen Verhältnissen eine orange Trübung geben).

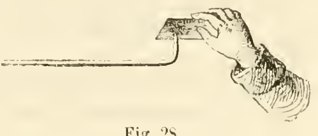


Fig. 28.

In der verdünnten Silbersalzlösung, welche, wie schon erwähnt, beim Eintritte von arsenwasserstoffhaltigem Wasserstoffgase eine Schwärzung erlitt, ist auch allmälig ein grauschwarzer Niederschlag enstanden, welcher aus metallischem Silber besteht, und in der Flüssigkeit ist arsenige Säure, freie Salpetersäure und unzersetztes Silbersalz enthalten. Giebt man daher zu etwas von der klar abgegossenen Flüssigkeit behutsam tropfenweise verdünnten Salmiakgeist zu, so entsteht eine gelbe Trübung (arsenigsaures Silberoxyd), und wird nun die gesammte übrige Flüssigkeit vom metallischen Niederschlage abgegossen, mit Salzsäure ausgefällt und nach Trennung des Chlorsilbers das Filtrat mit gutem Schwefelwasserstoffwasser versetzt, so fällt gelbes Schwefelarsen nieder.

Dieses Verhalten ist besonders von Wichtigkeit, wenn es sich um die Erkennung von Arsen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Antimon handelt, denn in diesem letzteren Falle findet sich alles Antimon beim schwarzen Silberniederschlage und es ist nichts davon in die Flüssigkeit übergegangen (vgl. § 61. 5).

Eigenthümliches Verhalten der Arsenflecken.

Was endlich den oben S. 91 erwähnten Anflug (α) betrifft, welchen die arsenwasserstoffhaltige Wasserstoffgasflamme auf das Porcellan absetzt, und wovon man nach Belieben mehrere auf verschiedenen Stellen der Porcellanplatte oder innerhalb verschiedener Tiegeldeckel hervorbringen kann, so erweist sich auch dieser durch verschiedene eigenthümliche Reactionen als aus metallischem Arsen bestehend und von dem unter gleichen Verhältnissen entstandenen Antimonanfluge wesentlich unterschieden, nämlich:

a) wird ein solcher Anflug mittels eines Glasstabes mit einem Tropfen officineller Salpetersäure befeuchtet, gelind erwärmt und der Dampf behutsam hinweggeblasen, so verschwindet derselbe; betupft man nun die Stelle mit etwas von einer verdünnten ammoniakalischen Höllensteinlösung, so entsteht eine gelbe (arsenigsaures Silberoxyd) oder auch möglicher Weise eine bräunlichrothe (arsensaures Silberoxyd) Färbung.

b) wird ein Arsenanflug in ähnlicher Weise mit gelber Schwefelammoniumflüssigkeit benetzt, darauf bei gelinder Wärme verdunsten gelassen, so geht das Arsen in Schwefelarsen über, der Anflug wird daher gelb und verschwindet nicht bei nachträglichem Zusatze von offic. reiner Salzsäure und gelindem Erwärmen.

c) wird ein durch Ablagerung von metallischem Arsen gebildeter Flecken mit wenig von einer concentrirten Lösung von Chlornatron (vgl. § 62. 2) übergossen, so verschwindet derselbe sehr rasch.

Wesentlich auf alle diese Verhältnisse gründet sich das ursprünglich (1836) von dem englischen Chemiker James Marsh angegebene und nachträglich von Anderen mannigfaltig modificirte und erweiterte Verfahren zur Ermittelung von oxydirtem Arsen in organischen Gemengen, insofern durch die Gegenwart von organischen Substanzen die beschriebenen Erscheinungen nicht verhindert werden, obwohl zuweilen durch letztere die unmittelbare Ausführung des Versuchs allerdings nicht wenig erschwert werden kann, so z. B. in Folge eintretenden starken Aufschäumens. Bei vorhandener beträchtlicher Menge dieser Substanzen ist es daher jedenfalls sicherer, dieselben vorher durch oxydirende Mittel zu zerstören oder durch Destillation mit Salzsäure zu beseitigen (vgl. § 54 u. ff.). Jedenfalls ist auch die gleichzeitige Anwesenheit von schwefeliger Säure und von Salptersäure, ebenso die Anwendung nicht hinreichend verdünnter Schwefelsäure zu vermeiden.

Nachweis des Arsens auf dem Zink.

Bereits ist S. 90 erwähnt worden, dass bei Ausführung der Marsh'schen Probe nicht alles vorhandene Arsen in Arsenwasserstoffgas übergeführt werde, sondern dass auch ein Theil desselben metallisch auf das Zink sich niederschlage. Um dies nachzuweisen, kann man folgendermaassen verfahren: man schüttet nach Beendigung des Versuchs den Inhalt des Kolbens oder überhaupt des Gefässes, worin die Wasserstoffgasentwickelung vorgenommen wurde, in eine etwas tiefe Porcellanschaale aus, lässt absetzen, giesst die überstehende klare Flüssigkeit ab, giesst reines Wasser auf, reibt darin mittels eines kleinen steifen Pinsels oder einer kleinen Zahnbürste das schwarz angelaufene rückständige Zink sorgfältig ab und entfernt es dann. Man lässt den schwarzen Körper absetzen, giesst das überstehende Wasser ab, wiederholt diese Operationen noch einige Male und lässt den Absatz in dem Schälchen trocken werden. Man bringt endlich den trockenen Absatz in ein Destillirkölbchen (S. 8, Fig. 1), giebt eine angemessene von der S. 85 erwähnten Lösung von sublimirtem Eisenchlorid in conc. reiner Salzsäure hinzu und destillirt in der a. a. O. beschriebenen Weise einen Theil von der Flüssigkeit ab. Eine gelbe Färbung und Trübung des in dem Recipienten enthaltenen Schwefelwasserstoffwassers zeugt für die Anwesenheit von Arsen.

Verhalten der Arsenigsäuresalze gegen Reagentien.

§ 46. **Arsenigsaure Salze.** Von den Verbindungen der arsenigen Säure mit Basen sind nur diejenigen im Wasser löslich, welche ein Alkali im engern Sinne als Basis enthalten. Die Lösung ist farblos und reagirt alkalisch, giebt mit Höllensteinlösung einen gelben, mit Kupfervitriollösung einen gelblich grünen Niederschlag, wird aber durch Schwefelwasserstoffwasser unmittelbar nicht getrübt, wohl aber nach vorgängigem oder nachträglichem Zusatze von reiner Salzsäure. Der Niederschlag ist mit demjenigen, welchen Schwefelwasserstoff in einer sauren Lösung von arseniger Säure hervorbringt, in allen Verhältnissen identisch. Die übrigen Arsenigsäuresalze werden vom Wasser nicht aufgenommen, wohl aber durch Salzsäure (das Bleisalz unter Ausscheidung von Chlorblei, das Silbersalz unter Abscheidung von Chlorsilber). Ist der basische Bestandtheil des Arsenigsäuresalzes ein durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung nicht fällbares Metalloxyd (z. B. Kalk, Eisenoxydul, Eisenoxyd u. s. w.), so giebt die mittelst Salzsäure bewirkte Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser ebenfalls den durch die Farbe, das Verhalten zu Salzsäure, Ammoniak u. s. w. charakteristischen Niederschlag von Schwefelarsen (bei Eisenoxyd mit Schwefel gemengt). Gehört aber das mit der arsenigen Säure verbundene Metalloxyd zu denen, welche durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung ebenfalls gefällt werden, und zwar mit dunkler Farbe (z. B. Kupfer, Blei, Wismuth), so kann natürlicher Weise unter solchen Verhältnissen die arsenige Säure durch dieses Reagens nicht unmittelbar erkannt werden. Man muss in solchem Falle die Prüfung durch Schwefelwasserstoff entweder auf sich beruhen lassen und zu andern Prüfungen schreiten, oder den erzeugten Niederschlag einer weiteren Prüfung unterwerfen (vgl. S. 83). — Wird ein Minimum von irgend einem Arsenigsäuresalze mit etwas Magnesit und Cyankalium gemengt, das Gemisch sehr scharf getrocknet und in derselben Weise wie in S. 85 von Schwefelarsenniederschlag angegeben, behandelt, so giebt es ein Sublimat von metallischem Arsen. — Wird ein Minimum (1 Centigrm. und noch weniger) von einem Arsenigsäuresalze, gleichviel ob in Wasser allein löslich oder nicht, in einem Reagircylinder in conc. Salzsäure gelöst, die Lösung mit einem Uebermaasse der oben erwähnten übersauren Zinnchlorürlösung (S. 87) versetzt, der Cylinder in siedendes Wasser getaucht und längere Zeit darin verharren gelassen, so färbt sich das Gemisch allmälig braun bis braunschwarz und metallisches Arsen wird abgeschieden. Der Niederschlag kann in der a. a. O. beschriebenen Weise gesammelt, dann zunächst in Chlorarsen und dieses endlich in Schwefelarsen übergeführt werden. Wird bei der Aufnahme des fraglichen Salzes mit Salzsäure etwas unlösliches abgeschieden (so z. B. wenn die Basis Bleioxyd oder Silberoxyd ist), so wird die trübe Mischung auf ein kleines Filter gegeben und mit wenigen Tropfen von dem Filtrate die obenbeschriebene Prüfung vorgenommen. — Wird etwas von irgend einem Arsenigsäuresalze in einem kleinen Destillirkolben mit einer angemessenen Menge von einer Mischung aus nahehin gleichen Volumen offic. reiner Salzsäure und dreifach-gewässerter reiner Schwefelsäure übergossen, ein aliquoter Theil von der Flüssigkeit abdestillirt und die Dämpfe in einen Recipienten geleitet, worin Schwefelwasserstoffwasser enthalten (vgl. S. 31. Fig. 8), so färbt sich dieses gelb und ein gelber flockiger Niederschlag wird abgeschieden. Oder man benutzt einen Destillirapparat von der durch Fig. 26 S. 89 dargestellten Einrichtung, lässt das Dampfabführungsrohr unmittelbar in das wenige vorgeschlagene Wasser tauchen und prüft das Destillat schliesslich in einzelnen Antheilen mit Schwefelwasserstoffwasser

und mit übersaurer Zinnchlorürlösung (vgl. S. 87) — Wird ein Minimum (1 Centigrm. und darunter) von irgend einem Arsenigsäuresalze in einem weiten Reagircylinder mit einem Gemisch aus 10 Grm. offic. reiner Salzsäure und 5 Grm. Wasser übergossen, nach geschehener Lösung, welche man durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser befördern kann, die Flüssigkeit von dem etwaigen Bodensatz in einen andern Cylinder abgegossen, darauf ein Streifen blanken Kupferblechs oder überkupferten Platenblechs in die Flüssigkeit gesenkt, so dass derselbe davon überragt wird, der Cylinder nun in siedendes Wasser getaucht und längere Zeit darin verharren gelassen, so bedeckt sich bei Anwesenheit von arseniger Säure die Metallfläche mit einem grauschwarzen Ueberzuge von Arsenkupfer, gegenfalls bleibt dieselbe unverändert. Das Eintreten der Reaction ist aber, wie schon früher (S. 87) erwähnt, keineswegs ein absoluter Beweis, dass in dem fraglichen Satze arsenige Säure vorhanden war, sondern es bedarf, um hierzu zu gelangen, noch einer weitern Prüfung des beschlagenen Kupfers (vgl. § 45. 6).

Arsenikhaltige grüne Farben.

Ein sehr verbreitetes arsenigsaures Salz ist das arsenigsaure Kupferoxyd, denn es macht den wesentlich färbenden Bestandtheil sehr vieler im Handel unter den verschiedensten Namen (Scheel'sches Grün, Schwedischgrün, Schweinfurtergrün, Wienergrün, Neuwiedergrün, Mitisgrün, Kirchbergergrün u. s. w.) vorkommender grüner Maler- und Anstrichfarben aus, welche ungeachtet allen Verbots und aller Warnung noch sehr häufig unzweckmässig benutzt werden. Um in einem solchen Farbenmaterial, nachdem es als eine Kupferfarbe überhaupt erkannt worden ist (vgl. § 78), die Anwesenheit von arseniger Säure zu ermitteln und nachzuweisen (denn gleichwie nicht alle grünen Farben kupferhaltig sind, so sind auch nicht alle grünen Kupferfarben arsenhaltig, so z. B. echtes Braunschweigergrün, Berggrün, Bremergrün, Mineralgrün, Gentele's Grün, Casselmann's Grün u. a., doch geben die Handelsnamen dafür kein Gewähr), kann man nach der einen oder der andern der im Vorhergehenden behufs Erkennung arsenigsaurer Salze überhaupt angegebenen Methoden verfahren, oder auch nachstehende specielle Prüfungen vornehmen:

a) man übergiesst in einem Reagircylinder etwa 1 Decigrm. von der Malerfarbe mit nahehin 1 C. C. Wasser, giebt darauf unter Umschütteln tropfenweise Salmiakgeist hinzu, bis der Gegenstand ganz oder doch zum Theile (bei Vorhandensein unlöslicher Beimengungen, welche in den wohlfeilern Sorten nie fehlen) zu einer tief blauen Flüssigkeit gelöst ist, bringt einige Tropfen von dieser blauen Flüssigkeit auf eine weisse Untertasse, setzt diese auf einen Topf, worin Wasser im Sieden erhalten wird, und lässt eintrocknen — bei Anwesenheit von arseniger Säure erscheint der Rückstand schmutzig gelbgrün (C. Puscher). — Oder, was noch charakteristischer ist, man giebt einige Tropfen von der blauen Lösung auf eine weisse Untertasse, fügt 1—2 Tropfen offic. Aetzkali- oder Aetznatronlösung hinzu, rührt mit dem Glasstabe um und verfährt weiter wie im Vorhergehenden — bei Anwesenheit von arseniger Säure erscheint der Rückstand gelbroth oder braunroth.

b) wenn der zuletzt beschriebene Versuch affirmativ ausgefallen, so giesse oder filtrire man den übrigen Theil der blauen Flüssigkeit in ein Porcellanschälchen klar ab, gebe etwas reine Aetzkali- oder Aetznatronlösung hinzu, rühre mit einem Glasstab um, lasse bei der Temperatur des siedenden Wassers in der vorbeschriebenen Weise eintrocknen, nehme den Rückstand mit etwas Wasser auf, filtrire durch ein kleines Filter klar, mache das Filtrat durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Essigsäure sehr schwach sauer und tröpfele hierauf ammoniakalische Höllensteinlösung hinzu — ein ziegelrother Niederschlag (arsensaures Silberoxyd) ist ein weiterer unzweifelhafter Beweis für die Anwesenheit von Arsen. — Man kann auch zuvor mit wenigen Tropfen von der blauen Flüssigkeit die Bettendorf'sche Prüfung vornehmen, indem man zu diesem Zwecke dazu zunächst ein wenig dreifach gewässerte Schwefelsäure, darauf ein Uebermaass übersaurer Zinnchlorürlösung giebt, schüttelt, den Cylinder in

siedendes Wasser taucht und eine Zeit lang darin verharren lässt — eine bald oder nach kurzer Weile eintretende braune Färbung und Trübung weist das Vorhandensein von Arsen ebenso sicher nach (vgl. S. 87 u. 88).

Prüfung gefärbter Gegenstände auf Arsengehalt.

Wenn das fragliche Object nicht die Malerfarbe selbst ist, sondern grün gefärbtes Gewebe, ein grün bemalter Gegenstand (grüne Tapete, grüne papierne Lampenschirme, grünes Papier, grüne Tusche, grün bemaltes Kinderspielzeug, Conditorwaaren, Wachs-, Stearin- oder Paraffinkerze), so geschieht die Prüfung auf Kupfer oder arsenige Säure am sichersten folgendermaassen: Man giebt Abschnitzel oder Abschabsel von dem Gegenstand in ein Kölbchen, übergiesst mit einer Mischung aus 3 Theilen Wasser und 1 Theil offic. reiner Salzsäure, digerirt eine Zeit lang im Wasserbade, dessen Temperatur jedenfalls zur Verflüssigung des fettigen Gegenstandes ausreicht, wenn das Prüfungsobject ein solcher ist, lässt dann erkalten und prüft die Flüssigkeit

auf Kupfer: man giesst etwas davon in einen Reagircylinder ab und tröpfelt Salmiakgeist bis zum starken Vorwalten hinzu — bei Anwesenheit von Kupfer erscheint die ammoniakalische Mischung blau gefärbt. — Man giebt zu der blauen ammoniakalischen Flüssigkeit tropfenweise verdünnte reine Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction, wobei die blaue Färbung mehr oder weniger vollständig wieder verschwindet, und hierauf ebenfalls tropfenweise von einer Lösung von gelbem Blutlaugensalze — eine sofort eintretende braunrothe Färbung und ein ähnlicher Niederschlag sind weitere Beweise für die Anwesenheit von Kupfer.

auf arsenige Säure: man giesst etwa 1 C. C. oder darüber von der sauren Flüssigkeit in einen Reagircylinder ab, giebt dem Volum nach doppelt soviel offic. reine Salzsäure hinzu, senkt dann einen blanken Streifen Kupferblechs oder überkupferten Platinblechs in die Mischung, so dass der Streifen ganz davon bedeckt wird, und lässt den so beschickten Cylinder längere Zeit in siedendes Wasser tauchen — ein nach kürzerer oder längerer Zeit eintretender grauschwarzer Beschlag der blanken Kupferfläche macht die Anwesenheit von Arsen höchst wahrscheinlich (vgl. § 46. 6 und § 77. Anm.). — Man giesst den übrigen Theil des sauren Auszugs in eine kleine Porcellanschaale, spült das rückständige Object noch mit etwas Wasser ab, welches man ebenfalls in die Schaale abgiesst, stumpft mit gebrannter Magnesia, welche man in kleinem Ueberschuss einrührt, alle Säure ab, lässt bis zur Syrupsdicke verdunsten, nimmt den Rückstand mit einem Uebermasse offic. reiner Salzsäure auf, giesst in einen kleinen Destillirkolben (S. 89 Fig. 26), fügt noch nahehin ein gleiches Volum dreifach gewässerter Schwefelsäure hinzu und destillirt in der a. a. O. beschriebenen Weise einen Theil der Flüssigkeit ab. Das Destillat wird schliesslich mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers vermischt, oder man giebt unmittelbar von vorn herein Schwefelwasserstoffwasser in die Vorlage. Eine durch das Schwefelwasserstoffwasser veranlasste gelbe Trübung und ein allmälig sich bildender gleichfarbiger Niederschlag geben die Anwesenheit von arseniger Säure in dem Destillate, folglich auch in dem salzsauren Auszuge unzweifelhaft zu erkennen.

Arsenige Säure ist auch nicht selten Bestand- oder Gemengtheil anderweitiger Farbematerialien, so des sogenannten Cochenilleroths (eines rothen Farbenlacks, durch Fällung einer Abkochung von Rothholz und Alaun mit einer Auflösung von arsenigsaurem Kali gewonnen), ferner des Pompejanischroths und ebenso vieler Anilinfarbstoffe, bei deren Erzeugung als Oxydationsmittel Arsensäure benutzt wird und wovon Ueberreste sowohl von dieser als auch von der entstandenen arsenigen Säure in dem farbigen Producte verbleiben. Die Verwendung von mit solchen giftigen Stoffen behafteten Farbematerialien zur Färbung und zum Bemalen von Spiel- und Conditorwaaren, Geweben und dgl. ist durchaus verwerflich *). Da aber solche Farbematerialien sehr häufig als giftfrei angepriesen werden, was, wie gesagt, nicht immer der Fall ist, so ist auch hier eine Vorprüfung unerlässlich. Diese letztere kann auf verschiedene Weise geschehen, nämlich:

Prüfung anderweitiger farbiger Gegenstände auf Arsen.

a) man übergiesst in einem kleinen Kolben nahehin 1—2 Decigrm. von dem Prüfungsobjecte mit 20—30 C. C. offic. reiner Salzsäure, taucht den Kolben unter zuweiligem Umschütteln eine Zeit lang in heisses Wasser, lässt dann absetzen, giesst etwa $^1/_4$—$^1/_3$ von der Flüssigkeit in einen Reagircylinder ab, senkt dann einen Streifen blanken Kupferblechs oder überkupferten Platinblechs in die Flüssigkeit, so dass das Blech von letzterer überdeckt wird (reicht die Flüssigkeit nicht aus, so hilft man mit etwas von derselben Salzsäure nach), taucht hierauf den Cylinder bis zum Rande des flüssigen Inhalts oder etwas darüber in siedendes Wasser und lässt darin eine Zeit lang verharren. Ist nach längerer Zeit die Kupferfläche unverändert geblieben, so ist in dem Prüfungsobject kein Arsen vorhanden; zeigt sich dieselbe dagegen grauschwarz angelaufen, so ist die Anwesenheit von Arsen höchst wahrscheinlich, und es erübrigt nur noch, das angelaufene Metall einer näheren Prüfung in der S. 87 beschriebenen Weise zu unterwerfen.

b) man giebt zu dem verbliebenen Antheile von der salzsauren Mischung nahehin ein gleiches Volum reiner dreifach gewässerter Schwefelsäure, giesst das Gemisch in einen kleinen Destillirkolben, destillirt davon in der durch Fig. 26 S. 89 dargestellten Weise einen Theil ab (einem hierbei zuweilen eintretenden lästigen Aufschäumen kann man durch vorgängige Zugabe eines erbsengrossen Stückchens Paraffins in den Kolben leicht entgegen wirken) und vermischt das Destillat mit dem mehrfachen Volum klaren guten Schwefelwasserstoffwassers. Entsteht hierbei eine gelbe Trübung und allmälig ein flockiger Niederschlag von gleicher Farbe, so ist dadurch die Anwesenheit von arseniger Säure unzweifelhaft nachgewiesen. — Ist jedoch diese Prüfung ohne Erfolg geblieben, weil Arsen entweder gar nicht oder als Arsensäure vorhanden ist, welche letztere unter solchen Verhältnissen leicht der Wahrnehmung entgeht, so wird, um hierüber Gewissheit zu erlangen, die Destillation wieder in Gang gesetzt, nachdem man zuvor eine etwas reichliche Menge von einer conc. Auflösung von Eisenchlorür in offic. reiner Salzsäure durch die Trichterröhre in den Destillirkolben hat einfliessen lassen. Das Destillat wird wie im Vorhergehenden geprüft. Tritt auch jetzt ein Reaction nicht ein, so war oxydirtes Arsen überhaupt nicht vorhanden; hat aber in letzter Instanz eine Reaction stattgefunden, so enthält der fragliche Gegenstand zwar keine arsenige Säure, wohl aber Arsensäure, welche schliesslich unter Vermittelung des Eisenchlorürs reducirt wurde. (Auf diese Wirksamkeit des Eisenchlorürs aber hat, soviel mir bekannt, zuerst H. Hager aufmerksam gemacht).

*) H. Vohl hat auch Arsen in den in neuerer Zeit aufgekommenen hell- und dunkelrosa gefärbten Briefpapiersorten aufgefunden, zu deren Färbung mehrentheils ein aus arsenreichen Fuchsinfarberückständen gewonnenes und mit dem Namen Rosa bezeichnetes Färbemittel benutzt wird (vgl. Polytechn. Notizbl. 1871. S. 272 und 1872. S. 235). — Ebenso hat neuerdings W. Hallwachs auf den Arsengehalt gewisser mit sogenanntem Pompejanischroth von ähnlichem Ursprunge gefärbter Tapeten aufmerksam gemacht, welcher Gehalt zuweilen so bedeutend ist, dass derselbe sich schon beim Anzünden eines Bruchstückchens solcher Tapete durch eine fahle bläuliche Flamme und einen penetranten Knoblauchgeruch zu erkennen gab, und wurde das brennende Stückchen unter ein Uhrglas gehalten, so beschlug sich dieses sofort reichlich mit arseniger Säure. Ein Schnitzelchen von der Tapete mit reiner Salzsäure erwärmt, ergab eine rothe Flüssigkeit, worin ein blankes Kupferplättchen sofort mit einem grauen Beschlag überzogen wurde (vgl. a. a. O. 1871. S. 217).

Ist das Prüfungsobject nicht das Farbematerial selbst, sondern ein anscheinend damit bemalter oder gefärbter Gegenstand, so wird eine angemessene Menge Abschnitzel oder Abschabsel davon in einem kleinen Kolben mit offic. reiner Salzsäure übergossen, eine Zeit lang in gelinder Wärme digerirt und mit der sauren Flüssigkeit, wie im Vorhergehenden unter *a* und *b* angegeben, weiter verfahren. Die Prüfung *b* kann auch unmittelbar mit Abschnitzeln von dem farbigen Gegenstande (Papier, Tapete, Gewebe) in der Art ausgeführt werden, dass man eine angemessene Menge davon in das Destillirkölbchen (Fig. 26) giebt, mit einer hinreichenden Menge von einer Mischung aus gleichviel offic. reiner Salzsäure und reiner dreifach gewässerter Schwefelsäure übergiesst, die Destillation in der mehrfach beschriebenen Weise ausführt und schliesslich das Destillat mit

gutem Schwefelwasserstoffwasser prüft. — Oder man übergiesst in einem kleinen Kolben eine angemessene Menge von dem zerschnittenen Prüfungsobjecte (wenn gefärbtes Gewebe, papierne Lampenschirme oder Tapete) oder von dem abgeschabten farbigen Ueberzuge (wenn Spiel- oder Conditorwerk, bemalte Wachs- oder Stearinkerze) mit offic. reiner Salpetersäure, welche mit gleichviel Wasser verdünnt worden, digerirt eine Zeit lang bei der Temperatur des kochenden Wassers, lässt erkalten, giesst oder filtrirt durch ein vorher genässtes Filter (wenn etwas fettöliges oder harziges sich abgeschieden) in eine Porcellanschaale ab, giebt reines kohlensaures Natron allmälig bis zur starken alkalischen Reaction hinzu, lässt dann vollständig eintrocknen und trägt den scharf getrockneten Rückstand noch heiss und in kleinen Antheilen in einen bis zum Glühen erhitzten Porcellantiegel ein. Man lässt erkalten, nimmt die Salzmasse mit wenigem Wasser auf, giebt Salmiaklösung hinzu, filtrirt, wenn nöthig, in einen kleinen Setzkolben ab, versetzt das Filtrat mit ammoniakalischer Bittersalzlösung und stellt durch 24 Stunden bei Seite. Mit dem entstandenen Niederschlag, welcher arsensaure Ammonmagnesia sein oder enthalten kann, wird behufs näherer Prüfung, wie in § 49. 2. näher angegeben, verfahren. — Man kann auch die wässerige Lösung des alkalischen Rückstandes, ohne vorgängigen Zusatz von Salmiaklösung, mit $^2/_3$ soviel dreifach-gewässerter reiner Schwefelsäure, als krystallisirtes kohlensaures Natron verwandt worden, versetzen, die Mischung hierauf bis zur Austreibung aller Salpetersäure verdunsten, dann mit Wasser aufnehmen und von

Prüfung gefärbter Gegenstände auf Arsen.

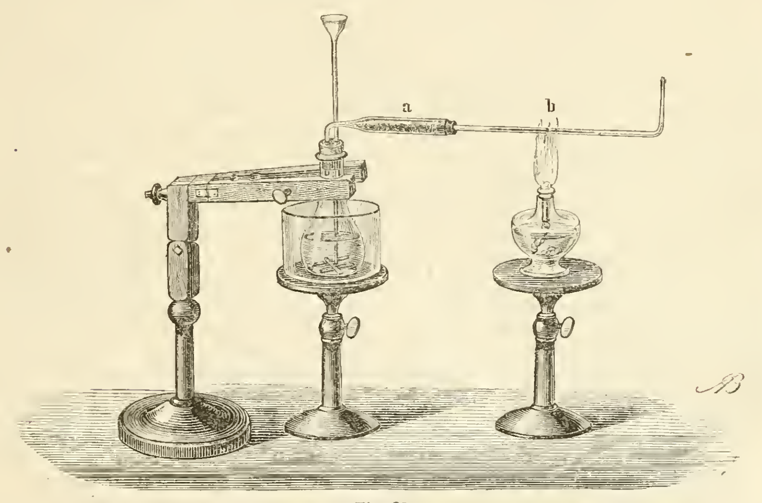


Fig. 29.

der Lösung in einen in Thätigkeit befindlichen Marsh'schen Apparat einfacher Construction (Fig. 29, die weite Röhre a ist mit Chlorcalciumstückchen oder auch lose mit wohl ausgetrockneter Baumwolle angefüllt, in die Röhre b ist ein massiver Glasstab eingeschoben) langsam eintragen u. s. w. — Diese Marsh'sche Probe kann übrigens auch unmittelbar vorgenommen werden, indem man zu diesem Zwecke das zerkleinerte Prüfungsobject in einem kleinen Setzkolben mit offic. verdünnter reiner Schwefelsäure übergiesst, bis zum Kochen erhitzt, dann erkalten lässt und mit der sauren Flüssigkeit wie oben angegeben verfährt.

Alle soeben beschriebenen Wege, wenn sie in richtiger Weise eingeschlagen werden, führen sicher zu gleichem Ziele, d. h. zur unzweifelhaften Erkennung des Arsens, wenn es vorhanden ist.

Entstehung und Ermittelung von Arsenwasserstoff in Zimmerluft.

Der nachtheilige Einfluss von mit arsenikalischen Färbemitteln bedruckten Tapeten in Wohnzimmern, besonders Schlafzimmern, auf die Gesundheit der Bewohner solcher Räume ist unzweifelhaft*) und wird bedingt theils durch Abstäubung, theils durch die Entstehung und Abdunstung von höchst giftigem Arsenwasserstoff auf Grund eines ähnlichen Vorganges wie bei Entstehung von Schwefelwasserstoff durch Reduction von Schwefelsäuresalzen in Berührung mit Feuchtigkeit und verwesbaren organischen Materien. Daher auch feuchte Wände und feuchte Zimmerluft das Uebel sehr befördern, wofern die übertünchten oder mit Tapeten überkleideten Wände nicht nachträglich mit einem harzigen Firniss überzogen worden, wodurch ausserdem das nicht minder gefährliche Abstäuben ebenfalls verhindert wird. Der Gehalt der Luft von Gemächern, deren Wände mit arsenikalischen Farben bemalt oder mit mit solcher Farbe bedruckter Tapete überkleidet sind, an Arsenwasserstoff wird allerdings selten kaum gross genug sein, um unmittelbar durch chemische Reagentien nachgewiesen werden zu können (m. vgl. übrigens Sonnenschein's dahin zielenden und nicht ohne Erfolg ausgeführten Versuch in dessen: Handbuch der gerichtlichen Chemie, 1869. S. 153), aber jedenfalls hinreichend, um bei dauerndem Aufenthalt in solchem Gemache eine chronische Vergiftung herbeizuführen (*gutta cavat lapidem non vi sed saepe cadendo*). Wünscht man übrigens die Luft innerhalb von Gemächern von der oben beschriebenen Beschaffenheit nach der in Rede stehenden Richtung zu prüfen, so kann solche Prüfung in nachstehender Weise ausgeführt werden. In eine an beiden Enden offene, 50—60 Centimeter lange Röhre von schwer schmelzbarem Glase und nahehin ½ Centimeter innerer Weite wird bis zu etwa ⅓ von der Länge ein kurzer aus vorher ausgeglühten Asbestfäden gefertigter loser Stopfen eingeschoben, darauf das zweite Drittel der Röhre mit Quarzbrocken von Linsengrösse (welche vorher zunächst heiss mit Salzsäure, dann mit Wasser ausgewaschen und darauf ausgeglüht worden sind) gefüllt. Die also beschickte Röhre wird in zweckmässiger Weise in horizontale Lage gestellt, das eine Ende, nach dem Asbeststopfen zu, mittelst eines Kautschukrohres mit dem Gemache, dessen Luft untersucht werden soll, in Verbindung gesetzt, das andere Ende zunächst mittelst eines Stückchens Kautschukrohres mit einer kleinen Waschvorrichtung, worin etwas reines Wasser enthalten, und diese letztere, ebenfalls unter Anwendung eines Kautschukrohres, schliesslich mit einem als Aspirator dienenden, mit Wasser gefüllten, auf einem Gestelle zweckmässig gelagerten Fasse von 300 bis 500 Liter Capacität luftdicht verbunden. Nachdem Alles in der beschriebenen Weise vorgerichtet, wird durch eine untergesetzte Lampe mit doppeltem Luftzuge das Glasrohr nach dem Asbeststopfen zu, da wo die Füllung beginnt, allmälig bis zum Glühen erhitzt, doch so, dass nur ⅓ von der Quarzfüllung der Glühehitze ausgesetzt ist, und sobald diese erreicht, durch behutsames Oeffnen des Hahns und Ausfliessenlassen des Wassers ein langsames Durchströmen der Luft bewirkt und unterhalten. Enthält die Luft Arsenwasserstoff, so wird dieser an der Glühestelle durch den Sauerstoff der Luft zu Wasser und arseniger Säure oxydirt und letztere innerhalb des kalt gebliebenen Theils der Füllung verdichtet. Selbstverständlich kann, sobald alles Wasser ausgeflossen, die Verbindung der kleinen Waschvorrichtung mit dem Aspirator abgelöst, letzterer von Neuem mit Wasser gefüllt und dann nach wiederhergestellter Verbindung der Versuch fortgesetzt werden, um eine möglichst grosse Masse von der fraglichen Luft der Prüfung zu unterwerfen. Nach Beendigung des Versuchs und nachdem die Röhre vollständig erkaltet, wird die Vorrichtung auseinander genommen, die Quarzfüllung in einen kleinen Setzkolben entleert, die Flüssigkeit aus dem kleinen Waschapparate hinzugegeben, von einer Lösung von reinem Aetznatron bis zur alkalischen Reaction hinzugetröpfelt und das Ganze unter zuweiligem Umschütteln in der Wärme digerirt. Man giebt hierauf auf ein Filter, spült Kolben und Filter nebst Inhalt mit reinem Wasser nach, lässt das Filtrat bei gelinder Wärme abdunsten und prüft nun den Rückstand nach der einen oder der andern der nachstehenden Methoden auf Arsen.

*) Vgl. Buchner's Repert. f. Pharmac. 1860. S. 433 u. ff., ferner die Warnungen von Ph. Mirus und R. Boettger gegen den Gebrauch von mit arsenikalischen Farben gefärbten papiernen Lampenschirmen im Archiv der Pharm. B. 198. S. 238 und im Polyt. Notizblatt. 1872. S. 60.

a) Man zerreibt den trockenen Rückstand zunächst mit etwas Magnesit ab, mischt dann Cyankalium hinzu, erwärmt etwas stark, um alle Feuchtigkeit auszutreiben, giebt dann das trockene Gemisch in ein Reductionskölbchen (vgl. Fig. 24, S. 85) und erhitzt es in der a. a. O. angegebenen Weise bis zum Glühen.

b) Man nimmt den Rückstand mit etwas reiner Salzsäure auf, giesst in einen Reagircylinder über und prüft in weiterer Folge mit conc. übersaurer Zinnchlorürlösung wie S. 87 unter No. 7 angegeben.

c) Man nimmt den Rückstand mit einem Uebermaasse (10—15 C. C.) reiner offic. Salzsäure auf, giesst die Flüssigkeit in einen kleinen Destillirkolben (vgl. S. 89, Fig. 26), giebt ein gleiches Volum reiner dreifach gewässerter Schwefelsäure hinzu, destillirt die Hälfte von der Flüssigkeit ab und prüft das Destillat wie a. a. O. unter No. 8 näher beschrieben.

d) Man nimmt den Rückstand mit offic. reiner verdünnter Schwefelsäure auf und giebt die Lösung langsam in einen bereits in Thätigkeit befindlichen Wasserstoff entwickelnden Apparat (Fig. 27 oder 29).

Vorkommen von Arsen im Papier und Prüfung des letztern.

§ 47. Noch soll hier nicht unerwähnt gelassen werden, dass H. Vohl bereits vor einer Reihe von Jahren darauf aufmerksam gemacht, dass nicht selten Fliesspapier im Handel vorkommt, welches eine nicht unerhebliche Menge arsenige Säure enthält, von der Mitverwendung alter arsenikalischer Tapeten bei dessen Fabrication herrührend. H. Vohl fand in einem Bogen solchen Papiers bis 1 Gran (6 Centigramm) arsenige Säure und ausserdem Kupfer- und Bleioxyd. Hieraus geht aber hervor, wie vorsichtig man, besonders in Fällen gerichtlich-chemischer Untersuchung, zuwerke gehen müsse auch bei der Verwendung von Fliesspapier zum Filtriren, und dass man zu solchem Zwecke nur solcher Papiersorten sich bedienen dürfe, von deren guter Beschaffenheit man sich durch eine vorgängige Untersuchung überzeugt hat, oder dass man überhaupt nur solche Filter benutze, denen durch eine vorgängige Behandlung mit salzsäurehaltigem und dann mit reinem Wasser alle ausziehbaren Stoffe entzogen worden sind. Letzteres geschieht aber am einfachsten auf die Weise, dass man einen grossen Glasfiltrirtrichter, über dessen Ausflussrohr ein Stückchen Kautschukrohr befestigt ist, welches mittelst einer Klemme verschlossen wird, mit offenen Filtern von verschiedener Grösse, und zwar mit den kleinen beginnend, anfüllt, das letzte grösste Filter, welches von den Wandungen des Trichters nur etwa um $1/4$ Zoll überragt wird, endlich mit einer Mischung aus 9 Theilen destillirtem Wasser und 1 Theil offic. reiner Salzsäure vollgiesst, den Trichter darauf mit einer Glasscheibe bedeckt und, also beschickt und auf einen Glascylinder gestellt, durch 24 Stunden stehen lässt. Nach Verlauf dieser Zeit lässt man durch Oeffnen der Klemme die saure Flüssigkeit abfliessen, verschliesst von Neuem, giesst mit destillirtem Wasser wieder voll, lässt nach einiger Zeit wieder abfliessen u. s. f., bis das abfliessende Wasser nicht mehr auf Höllensteinlösung reagirt. Man lässt dann die Filter trocken werden und bewahrt dieselben zum Gebrauche auf.

Die bei der soeben beschriebenen Reinigung des Filtrirpapiers gewonnene saure Flüssigkeit kann zur Ermittelung der etwa vorhanden gewesenen metallischen Einmengungen benutzt werden. Man giesst dieselbe in eine Porcellanschaale mit echter Porcellanglasur, versetzt mit gebrannter Magnesia in geringem Ueberschusse, lässt bis zur Syrupsdicke verdunsten, nimmt den Syrup mit offic. reiner Salzsäure auf und unterwirft die saure Mischung in der S. 89 beschriebenen Weise der Destillation innerhalb eines Drahtnetzes. Das Destillat wird mit Schwefelwasserstoffwasser auf arsenige Säure geprüft. Ist diese Prüfung erfolglos gewesen, so giebt man durch die Trichterröhre von einer Auflösung von Eisenchlorür in reiner Salzsäure in den Kolben und wiederholt die Destillation und die Prüfung des Destillats in der beschriebenen Weise. Abermaliger negativer Erfolg beweist die Abwesenheit auch von Arsensäure. — Der Rückstand im Destillirkolben wird mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtrirt und Schwefelwasserstoffgas einströmen gelassen. Ist hierdurch nach längerer Zeit ein dunkelfarbiger Niederschlag entstanden, so lässt man absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, sammelt den Bodensatz in einem kleinen Filter, süsst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, bis das Abfliessende nicht mehr sauer reagirt,

spült aus dem mit einem Glasstabe durchstochenen Filter mittelst der Spritzflasche in ein Porcellanschälchen ein, lässt absetzen, giesst soweit wie thunlich das Wasser ab, giebt dann etwas offic. reine Salpetersäure auf, lässt bei gelinder Wärme eintrocknen, nimmt den Rückstand mit Wasser und 1—2 Tropfen Salpetersäure auf, filtrirt und prüft das Filtrat zunächst mit verdünnter Schwefelsäure auf Blei, darauf mit Salmiakgeist auf Kupfer.

---

c. Arsensäure.

Arsensäure. § 48. Die Arsensäure, *Acidum arsenicum*, ist im reinsten wasserleeren Zustande eine feste, durchsichtige, glasartige oder auch undurchsichtige weisse Masse, schmilzt in der Glühehitze und zerfällt dabei allmälig in Sauerstoff und arsenige Säure, welche verdampft und aufsublimirt, wenn die Erhitzung in einem passenden Gefässe, z. B. bei Verwendung einer kleinen Probe in einem schmalen Reagircylinder vorgenommen wird, und liefert daher beim Erhitzen mit reducirenden Mitteln, (Kohle, Cyankalium) ebenfalls ein spiegelndes metallisches Sublimat. Auf nassem Wege wird die Arsensäure durch ein Uebermaass von übersaurer Zinnchlorürlösung, in gleicher Weise wie arsenige Säure (vgl. § 45. 7) ebenfalls zu Metall reducirt; durch schwefelige Säure aber unter ähnlichen Verhältnissen nur in arsenige Säure übergeführt, wobei die erstere in Schwefelsäure übergeht. Vom Wasser wird die Arsensäure langsam, aber in sehr reichlicher Menge gelöst und kann auch aus solcher Lösung in leicht zerfliesslichen wasserhaltigen Krystallen gewonnen werden. Die wässerige Lösung wird durch Weingeist nicht getrübt, reagirt stark sauer, wirkt auf organische Gewebe ätzend und innerlich sehr giftig, doch bei gleichem Gehalt in geringerem Grade als arsenige Säure. Kommen die Hände häufig mit einer Arsensäurelösung, welche hinreichend verdünnt ist, um nicht ätzend zu wirken, in Berührung, so spürt man längere Zeit nichts, aber nach und nach stellt sich ein peinliches Gefühl ein, welches zuletzt sehr schmerzhaft wird, endlich erfolgt ein beträchtliches Aufschwellen, das sich von den Fingern stufenweise auf die ganze Hand und selbst bis zum Vorderarm fortpflanzt, gleichzeitig stellen sich fieberhafte Bewegungen ein. Gebraucht man die Vorsicht, die Hände häufig mit Kalkwasser zu waschen, so verschwinden diese Symptome allmälig (Kopp). — Arsensäure wird in nicht unbeträchtlicher Menge in der Türkischrothfärberei, als Beize bei Zeugdruck, bei Fabrication der Anilinfarben, des Kobaltultramarins u. a. m. benutzt und nicht selten bleiben Antheile davon in den Producten zurück, zu deren nothwendigen Bestandtheilen sie nicht immer gehört, und machen grosse Vorsicht bei deren Verwendung nöthig (vgl. w. u.).

Verhalten gegen Reagentien. § 49. Die wässerige Lösung der Arsensäure bietet Reagentien gegenüber nachstehende charakteristische Reactionen dar:

1) Kalkwasser in Ueberschuss giebt einen weissen Niederschlag, arsensauren Kalk, welcher in Lösungen von Ammoniumsalzen, besonders Salmiak, löslich ist, daher bei gleichzeitiger Anwesenheit solcher Salze nicht entsteht.

2) Ammoniakalische Bittersalzlösung (vgl. S. 73) ruft sofort einen weissen Niederschlag hervor, welcher allmälig zunimmt und durch Lösungen von Ammoniumsalzen nicht verschwindet, daher auch durch die gleichzeitige Anwesenheit von solchen nicht verhindert wird, besonders bei Gegen-

Arsensaure Ammonmagnesia.

wart von freiem Ammoniak. Der Niederschlag ist krystallinisch, hat, wenn bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, die Zusammensetzung AmO_2MgO, $AsO^5 + 12HO$, von welchem letztern bei 100° C. allmälig 11 Aeq. entweichen. In diese Verbindung wird fast immer das Arsen übergeführt, wo man die quantitative Bestimmung desselben beabsichtigt. Der Niederschlag wird nach Verlauf von 12 Stunden gesammelt, mit ammonikalischem Wasser (1 Theil offic. Salmiakgeist auf 3 Theile Wasser), worin derselbe, wie gesagt, fast unlöslich ist (1 Theil der bei + 100° C. getrockneten Verbindung erfordert zur Auflösung von obiger ammoniakalischer Mischung bei + 15° C. 5786 Theile zur Lösung, Fresenius), ausgesüsst, dann bei + 100° C. anhaltend getrocknet, bis eine Gewichtsabnahme nicht mehr wahrzunehmen, und aus dem Gewichte des Rückstandes (dessen Zusammensetzung dem Verhältnisse AmO_2MgO, $AsO^5HO = 190$ entspricht) durch Division mit 1,652 die Arsensäure, mit 1,919 die arsenige Säure, mit 2,533 das Arsen berechnet. Oder man bringt den zunächst in gelinder Wärme getrockneten Niederschlag in einen tarirten Porcellantiegel, erhitzt diesen im Sandbade so lange gelinde, bis durch den Geruch kein Entweichen von Ammoniak mehr zu bemerken ist, und bringt ihn endlich über der Weingeist- oder Gasflamme bis fast zum Glühen. Der Rückstand ist $2MgO$, $AsO^5 = 155$ und dient nun als Basis zur Berechnung (G. C. Wittstein). Die Divisoren sind in diesem Falle 1,3478; 1,5656 und 2,0666.

Deren Erkennung als solche.

Die Identität der arsensauren Ammonmagnesia ergiebt sich aus nachstehendem Verhalten:

a) Ein Minimum davon in einem dünnen Porcellanschälchen allmälig bis nahe zum Glühen erhitzt, dann mit Magnesit und Cyankalium abgerieben, hierauf nochmals sehr scharf getrocknet und in einem Reductionskölbchen (vgl. S. 85, Fig. 24) geglüht, giebt ein Sublimat von metallischem Arsen.

b) Wird ein wenig davon auf Porcellan mit etwas stark verdünnter Essigsäure benetzt und darauf mit einigen Tropfen verdünnter ammoniakalischer Höllensteinlösung versetzt — so entsteht die charakteristische ziegelrothe Färbung durch Bildung von arsensaurem Silberoxyd.

c) Wird ein Minimum (etwa ½ Centigramm und noch weniger) davon in einen schmalen Reagircylinder gegeben, darauf ein wenig offic. reine Salzsäure und nach geschehener Lösung ein Uebermaass von conc. übersaurer Zinnchlorürlösung (vgl. S. 88) hinzugefügt und der Cylinder in heisses Wasser getaucht, so treten die in § 45. 7. beschriebenen Erscheinungen ein.

d) Arsensaure Ammonmagnesia mit reiner Salzsäure und einem Zusatze von Eisenchlorür destillirt (S. 31, Fig. 8 oder S. 89, Fig. 26) giebt ein Destillat, woraus Schwefelwasserstoffwasser gelbes Schwefelarsen ausfällt (vgl. unter 6).

Durch jede dieser Reactionen ist die arsensaure Ammonmagnesia wesentlich von der unter ähnlichen Verhältnissen entstehenden phosphorsauren Ammonmagnesia unterschieden.

3) Höllensteinlösung bewirkt einen ziegelrothen Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd ($2AgO$, AsO^5), welcher besonders bei tropfenweisem Zusatze von verdünnter Alkalilösung reichlich ist, und bei nachträglichem Zusatze sowohl von Salpetersäure als auch von Aetzammoniak in Ueberschuss gelöst wird. Die ammoniakalische Lösung scheidet beim Kochen kein metallisches Silber ab.

4) Kupfervitriollösung veranlasst in der wässerigen Lösung der Arsensäure unmittelbar keine Fällung, wird aber nachträglich von einer verdünnten Aetzkalilösung hinzugetröpfelt, so entsteht ein blassgrünlichblauer Niederschlag von arsensaurem Kupferoxyd, welcher bei weiterem Zusatze des Alkalis mit blauer Farbe sich löst; beim Erwärmen

der blauen Mischung entsteht kein rother, sondern ein schwarzer Niederschlag (Kupferoxyd).

Ueberführung der Arsensäure in Schwefelarsen und

5) Schwefelwasserstoff lässt die wässerige Lösung der Arsensäure, bei völliger Abwesenheit von arseniger Säure, unmittelbar unverändert, sowohl vor als nach dem Zusatze von Salzsäure. Wird aber das klare Gemisch aus wässeriger Arsensäure, gutem Schwefelwasserstoffwasser und etwas Salzsäure erwärmt, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, und während dessen Schwefelwasserstoffgas langsam einströmen gelassen, so entsteht allmälig zunächst eine weisse Trübung (Schwefel) und dann ein gelber Niederschlag (arseniges Sulfid). Wird der Niederschlag in einem Filter gesammelt und nach Abfluss der sauren Flüssigkeit mit einer erwärmten verdünnten wässerigen Lösung von kohlensaurem Ammon (1 : 10) übergossen, so geht das Schwefelarsen in das ammoniakalische Filtrat über, während der freie Schwefel ungelöst zurückbleibt. Wird die ammoniakalische Lösung verdunstet, so kann aus dem Rückstande in der S. 85 angegebenen Weise metallisches Arsen abgeschieden werden. Wird die salzsäurehaltige Lösung der Arsensäure vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff zunächst mit schwefeliger Säure oder schwefeligsaurem Natron versetzt und bis zum Verschwinden allen Geruchs nach schwefeliger Säure in gelinder Wärme digerirt, so ist hierdurch die Arsensäure zu arseniger Säure reducirt und Schwefelwasserstoff fällt nun sogleich Schwefelarsen aus ohne Beimengung von Schwefel (vorausgesetzt die vollständige Entfernung aller überschüssigen schwefeligen Säure). Es ist daher auch eine solche vorgängige Behandlung mit schwefeliger Säure der unmittelbaren Anwendung von Schwefelwasserstoff unter Beihülfe von Wärme vorzuziehen, da hierdurch, wie gesagt, die Anwesenheit von freiem Schwefel in dem Niederschlage umgangen wird, indem derselbe, wenn nicht nachträglich entfernt, die Reductionsprobe mehr oder weniger vollständig verhindert. Um jeden Verlust an Arsen zu umgehen, ist es jedoch angemessen, die Ansäuerung mit verdünnter Schwefelsäure, anstatt mit Salzsäure, zu bewirken, in welchem Falle auch eine stärkere Erhitzung, behufs vollständiger Entfernung der überschüssigen schwefeligen Säure, ohne Nachtheil ist. Starke Erwärmung muss aber jedenfalls vermieden werden, wenn das mit schwefeliger Säure zu behandelnde Prüfungsobject schon ursprünglich Chlorwasserstoffsäure oder ein Chlormetall enthält, die Gegenwart der erstern folglich nicht umgangen werden kann.

Das charakteristische Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen Arsensäurelösung wird natürlicher Weise unkenntlich gemacht, wenn das Prüfungsobject das eine oder das andere anderweitige Metall enthält, welches aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt wird. Man muss in solchem Falle auf die Anwendung dieses Reagens Verzicht leisten oder den entstandenen Niederschlag einer weitern speciellen Prüfung unterwerfen (vgl. § 45. 5. S. 83).

in Chlorarsen.

6) Chlorwasserstoffsäure und Destillation. Wird etwas von einer Lösung von Arsensäure oder einem Arsensäuresalz mit einem grossen Uebermaasse von offic. reiner Salzsäure oder einer Mischung aus dieser und gleichviel reiner dreifach-gewässerter Schwefelsäure versetzt und destillirt (vgl. Fig. 26, S. 89) so geht die Umsetzung der Arsensäure in arseniges Chlorid nur sehr langsam und unvollständig vor sich, gleichzeitig tritt auch freies Chlor auf*), welches das in die Vorlage übergegangene arsenige

*) Vgl. J. Mayrhofer in Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 158. S. 326 u. ff.

Chlorid wiederum in Arsensäure überführt, in Folge dessen das Arsen nachträglich der Wahrnehmung durch Schwefelwasserstoff leicht entgehen kann. Anders ist es, wenn man die Arsensäure oder das Arsensäuresalz vorher mit schwefeliger Säure oder schwefeligsaurem Natron und etwas Schwefelsäure, wie unter 5 angegeben, behandelt hat, und dann, nach Austreibung aller überschüssigen schwefeligen Säure, die Destillation mit Salzsäure vornimmt, da hierdurch, wie a. a. O. angegeben, die Arsensäure zu arseniger reducirt worden ist, welche unter den obigen Verhältnissen sehr leicht in flüchtiges Chlorid übergeführt wird. Dasselbe, d. h. die Ueberführung der Arsensäure in arseniges Chlorid, kann, wie H. Hager nachgewiesen, auf kürzerem und bequemerem Wege auch erreicht werden, wenn man der salzsauren Mischung zunächst eine etwas reichliche Menge Eisenchlorürs oder auch schwefelsauren Eisenoxyduls zusetzt und dann die Destillation ausführt. Hierdurch wird das freie Chlor im Momente des Auftretens sofort beseitigt oder dessen Auftreten überhaupt verhindert, und in dem Destillate kann nun leicht mittels Schwefelwasserstoffs arsenige Säure nachgewiesen werden. Man bedient sich zur Ausführung dieser Destillation am besten des durch Fig. 26, S. 89 dargestellten kleinen Apparats.

7) Chlorwasserstoffsäure und Kupfer. Wird etwas von einer Lösung von Arsensäure oder einem arsensauren Salz in Wasser oder Salzsäure mit einer im Verhältnisse sehr reichlichen Menge offic. reiner Salzsäure versetzt, dann ein Streifen blanken Kupferblechs oder überkupferten Platinblechs zugegeben, der Cylinder in kochendes Wasser gesenkt und längere Zeit darin verharren gelassen, so tritt allmälig dieselbe Reaction ein wie bei arseniger Säure (vgl. § 45. 6), nur dass bei letzterer eine kürzere Digestion genügt. Was a. a. O. über den Einfluss fremder Einmengungen und die weitere Prüfung des beschlagenen Kupfers gesagt ist, gilt auch hier.

Ueberführung der Arsensäure in Arsenkupfer und

8) Verdünnte Schwefelsäure (oder Salzsäure) und Zink. Die Erscheinungen sind nahehin dieselben wie bei arseniger Säure unter ähnlichen Verhältnissen (vgl. S. 90), was einen sehr bemerkenswerthen Unterschied zwischen Arsensäure und Phosphorsäure bekundet, denn letztere wird durch nascirenden Wasserstoff nicht zerlegt, veranlasst daher unter solchen Verhältnissen keine Entstehung von Phosphorwasserstoffgas.

in Arsenwasserstoff.

Das Unzutreffende der entgegenstehenden Angaben von W. Herapath habe ich bereits 1866 (vgl. die Prüfung chemischer Arzneimittel u. s. w. 1866. S. 201) nachgewiesen; auch R. Fresenius ist zu gleichem negativem Resultate gelangt (vgl. Zeitschr. f. anal. Chem. 1867. S. 203).

§ 50. Arsensäuresalze. Die Arsensäuresalze liefern mehrentheils, so z. B. die in § 49. 1. 2. 3. 4 erwähnten Niederschläge, wenn eine Probe davon nach vorgängigem starkem Austrocknen mit frisch geglühetem Kohlenpulver gemengt in einem Reductionskölbchen (S. 85, Fig. 24) oder in einer schmalen an einem Ende verschlossenen Glasröhre geglüht wird, ein Sublimat von metallischem Arsen, ebenso auch wenn etwas davon mit Cyankalium gemengt und sofort getrocknet einer gleichen Behandlung unterworfen wird. — Gegen conc. übersaure Zinnchlorürlösung verhalten sich Arsensäuresalze genau wie S. 93 von den Arsenigsäuresalzen angegeben. — Mit einem Uebermaasse von offic. reiner Salzsäure destillirt, liefern die Arsensäuresalze kein oder nur unbedeutend arsenhaltiges Destillat; hat man aber die Probe zuvor mit einem Uebermaasse von verdünnter reiner Schwefelsäure und etwas schwefeligsauren Natron bis nahehin zur Trockene verdunstet, nimmt dann

Arsensäuresalze.

Erkennung der Arsensäuresalze.

den Rückstand mit Salzsäure auf und destillirt, so enthält das Destillat reichlich arsenige Säure und giebt mit Schwefelwasserstoffwasser einen gelben Niederschlag. Oder man umgeht die Behandlung mit Schwefelsäure und schwefeliger Säure, übergiesst eine Probe von dem Salze in dem Kölbchen mit einer reichlichen Menge offic. reiner Salzsäure, giebt Eisenchlorür hinzu und destillirt. Die Arsensäure ist unter solchen Verhältnissen ebenfalls in Chlorarsen (arseniges Chlorid) übergeführt worden und findet sich als arsenige Säure in dem Destillate vor (vgl. S. 96).

In Wasser sind, bei Abwesenheit von freier Säure, nur die Arsensäuresalze löslich, welche ein Alkali in engerem Sinne als Basis enthalten. Die wässerige Lösung giebt mit ammoniakalischer Bittersalzlösung einen weissen, mit Höllensteinlösung einen ziegelrothen, mit Kupfervitriollösung einen blauen Niederschlag, erleidet durch Schwefelwasserstoffwasser keine Veränderung. Wird aber dieselbe wässerige Lösung zuvor mit Salzsäure angesäuert und nach Hinzugeben von gutem Schwefelwasserstoffwasser in reichlicher Menge erwärmt, durch längeres Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, so ist das Verhalten gleich dem der Arsensäurelösung unter ähnlichen Verhältnissen (vgl. § 49. 5).

Die in Wasser unlöslichen Arsensäuresalze werden durch officin. reine Salzsäure gelöst; die mit Wasser verdünnte und, wenn nöthig, filtrirte Flüssigkeit verhält sich gegen Schwefelwasserstoff wie so eben angeführt. Ist jedoch die Basis des durch Salzsäure gelösten Arsensäuresalzes eine solche, welche durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung mit dunkeler Farbe gefällt wird (Blei, Kupfer, Wismuth u. a.), so ist das gleichzeitig abgeschiedene Schwefelarsen natürlicher Weise unmittelbar als solches nicht erkenntlich, und man muss zu diesem Behufe wie S. 84 angegeben verfahren, oder, was vorzuziehen, man isolirt das Arsen durch Ueberführung in Chlorarsen und Destillation in der oben beschriebenen Weise, und versetzt nun das Destillat mit gutem Schwefelwasserstoffwasser in reichlicher Menge.

Arsensaures Kali.

Das saure arsensaure Kali, auch unter dem Namen Macquer's Doppelsalz bekannt (weil durch Zusammenschmelzen von gleichen Gewichtstheilen weissen Arseniks und Salpeters bereitet), wird in der Kattundruckerei benutzt, kommt zu diesem Zweck im Handel vor, und zwar sowohl roh in Gestalt von erstarrten geschmolzenen weissen Massen, als auch gereinigt als mehr oder weniger grosse luftbeständige farblose durchscheinende Krystalle. Die Lösung in Wasser röthet Lackmuspapier und verhält sich im Uebrigen gegen Höllensteinlösung, Kupfervitriollösung, ammoniakalische Bittersalzlösung u. s. w. wie im Vorhergehenden angegeben. Aehnliches gilt auch vom arsensauren Natron, dessen Verwendung in der Kattundruckerei als Ersatzmittel des Kuhkothes neuerdings sehr aufgekommen ist.

Die qualitative Prüfung dieser beiden Salze auf trockenem Wege durch Erhitzen einer kleinen Probe im Reductionskölbchen, nach vorgängigem Vermischen mit Cyankalium und einem kleinen Zusatze von Magnesit, darf nur dann vorgenommen werden, nachdem man sich von der Abwesenheit von Salpetersäure überzeugt hat. Man giebt zu diesem Behufe eine kleine Probe von dem zerriebenen fraglichen Salze in ein Kelchglas, übergiesst zunächst mit etwas reiner verdünnter Schwefelsäure, darauf mit einer reichlichen Menge einer concentrirten Eisenvitriollösung, rührt mit einem Glasstabe um und lässt nun nahehin ein gleiches Volum reiner conc. Schwefelsäure langsam einfliessen. Es darf an der Scheidegrenze beider Flüssigkeiten keine farbige Zone sich zeigen.

Prüfung der Glasgalle auf Arsensäuregehalt,

§ 51. Die bei der Glasfabrication abfallende sogenannte Glasgalle (*Fel vitri*), im Wesentlichen ein Gemeng aus schwefelsaurem Alkali und Chloralkalimetall, enthält zuweilen arsensaures Kali, wenn zu dem Glassatze weisser Arsenik (arsenige Säure) behufs vollständiger Entkohlung zugesetzt worden. Behufs der Prüfung nach dieser Richtung hin übergiesst man etwa 500 Gramm von der gepulverten Glasgalle mit dem doppelten Gewichte reinen Wassers, lässt unter öfterem Umrühren zergehen, giesst dann das Ganze auf ein Filtrum oder in einen Verdrängungstrichter, dessen Abflussrohr lose mit etwas Baumwolle und darüber etwas grobem Glas- oder Quarzpulver verschlossen ist, giebt nach dem Abflusse der Flüssigkeit noch einige Male etwas Wasser auf, versetzt das Filtrat in einem Setzkolben mit ammoniakalischer Bittersalzlösung und stellt dann das Gefäss durch 24 Stunden bei Seite. Hat sich nach Verlauf dieser Zeit ein Niederschlag gebildet, so giesst man die Flüssigkeit behutsam davon ab, sammelt den Niederschlag in einem Filter und süsst mit ammoniakhaltigem Wasser aus. Man übergiesst hierauf das Filter mit offic. verdünnter reiner Schwefelsäure, lässt in ein Porcellanschälchen abfliessen, giebt ein wenig schwefeligsaures Natron hinzu und lässt bis fast zur Trockene verdunsten. Man nimmt den Rückstand mit einem Uebermaasse von offic. reiner Salzsäure oder einer Mischung aus dieser letztern und gleichviel dreifach-gewässerter Schwefelsäure auf, unterwirft die Lösung der Destillation mit Benutzung eines

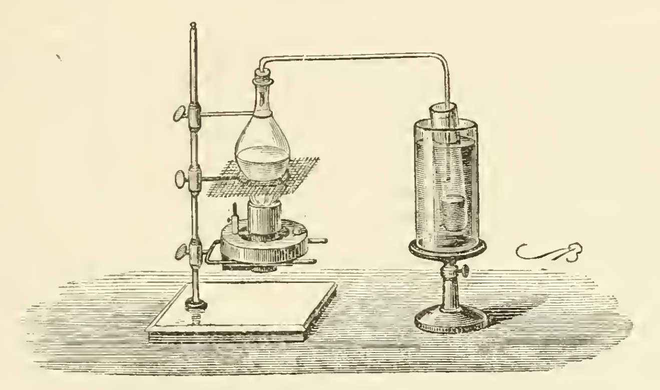


Fig. 30.

der geringen Quantität angemessenen kleinen Destillirapparats (Fig. 30) und prüft das Destillat mit Schwefelwasserstoffwasser. — Oder man süsst das kleine Filter, worin der Magnesianiederschlag enthalten, anstatt mit verdünnter Schwefelsäure, mit offic. reiner Salzsäure aus und prüft die in einen Probircylinder abgeflossene Flüssigkeit mit einem blanken Kupferblech oder überkupferten Platinblech (vgl. § 49. 7 und ausserdem § 49. 2. *a. b. c.* und *d.*).

ebenso des Glases.

Auch das Glas selbst kann Arsensäure enthalten (vgl. Baedecker in Pappenheim's Monatsschr. für exacte Forschung auf dem Gebiete der Sanitätspolizey. 1863, ferner Archiv der Pharm. B. 120. S. 55 und Wittstein's Vierteljahresschr. B. 13. S. 276). Wenn vorkommenden Falls Glas auf solchen Arsengehalt geprüft werden soll, so kann es auf die Weise geschehen, dass man etwa 10 Gramm oder mehr von dem fein gepulverten fraglichen Glase mit dem dreifachen Gewichte kohlensauren Kali-Natrons (durch Verkohlen von entwässertem Seignettesalz, Auslaugen der kohligen Masse und Eintrocknen der Lauge gewonnen) allmälig in einen glühenden Platintiegel einträgt, die geschmolzene Masse auf ein Eisenblech ausgiesst, nach dem Erkalten mit Wasser auszieht, mit reiner Schwefelsäure behutsam übersättigt, dann eindampft, von Neuem mit Wasser aufnimmt, filtrirt und das Filtrat in einen bereits in Thätigkeit befindlichen Marsh'schen Apparat langsam einträgt. Oder man versetzt das zuletzt erwähnte saure Filtrat zunächst mit Salmiakgeist in Ueberschuss, darauf mit ammoniakalischer Bittersalzlösung u. s. w. wie im Vorhergehenden bei Prüfung von Glasgalle angegeben (S. 105). — Man kann

auch in Ermangelung eines grössern Platintiegels, das Verfahren von W. Skey zur Prüfung des Glases auf Phosphorsäure (vgl. Hager's pharm. Centralhalle. 1869. S. 20) befolgend, das zu untersuchende Glas, nachdem es in ein höchst feines Pulver verwandelt worden, mit verdünntem Salmiakgeist, unter häufigem Umschütteln, in einem verschlossenen Gefässe durch mehrere Tage digeriren, filtriren, das Filtrat mit ammoniakalischer Bittersalzlösung versetzen, u. s. w. wie oben.

Prüfung der Smalte auf Arsensäuregehalt,

Auch das als Farbematerial benutzte gemahlene blaue Kobaltglas oder Blaufarbenglas, gewöhnlich Smalte genannt, wovon je nach der Farbenschattirung und der feinern oder gröbern Zertheilung sehr verschiedene Sorten im Handel vorkommen und auch mit verschiedenen Namen (Sächsisch-, Königs- und Kaiserblau, Eschel, Chaux métallique u. s. w.) belegt werden, ist nicht selten arsensäurehaltig, schliesst wohl auch Partikelchen von Kobaltspeise oder Arsennikel ein, in Folge der zu dessen Darstellung benutzten arsen- und nickelhaltigen Kobalterze, ist somit in solchem Falle zum Bläuen von Genussmitteln durchaus unanwendbar. Das sogenannte Streublau, welches beim Schlämmen des gepochten und gemahlenen blauen Kobaltglases als grobes erdiges Pulver zurückbleibt und zum Theil als blauer Streusand verwerthet wird, ist fast durchweg arsenhaltig, kann daher leicht zu zufälligen Vergiftungen Veranlassung geben, da es schon bei längerer Berührung mit Wasser Arsensäure an dieses abgiebt. — Das blaue Kobaltglas in diesen verschiedenen Abstufungen ist im Allgemeinen als solches an der Unveränderlichkeit der Farbe beim Erhitzen, ferner beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge und mit verdünnter Schwefelsäure kenntlich. Zur Ermittelung des Arsengehalts reicht es mehrentheils aus, eine angemessene Menge (10 bis 15 Gramm) von dem fein zertheilten Material mit reinem Wasser durch längere Zeit zu kochen, dann absetzen zu lassen, die Flüssigkeit klar abzugiessen, durch Verdunsten einzuengen, hierauf mit verdünnter reiner Schwefelsäure anzusäuern und das Gemisch, gleichviel ob klar oder getrübt, in einen bereits in Thätigkeit befindlichen Marsh'schen Apparat allmälig einzutragen. Oder man macht die abgegossene oder abfiltrirte wässerige Abkochung durch reine Schwefelsäure stark sauer, giebt etwas schwefeligsaures Natron hinzu, lässt in mässiger Wärme bis nahe zur Trockne verdunsten, nimmt den Rückstand mit einer reichlichen Menge von offic. reiner Salzsäure oder einer Mischung dieser letztern mit gleichviel dreifach gewässerter Schwefelsäure auf, giebt diese Mischung in einen kleinen Destillirapparat (vgl. Fig. 30, S. 105), destillirt und prüft das Destillat mit Schwefelwasserstoffwasser. — Hat sich auf diese Weise kein Arsengehalt ergeben, so kann noch eine weitere Prüfung in folgender Weise vorgenommen werden. Man übergiesst das in dem Setzkolben zurückgebliebene Prüfungsmaterial mit der zehnfachen Menge einer Mischung aus 10 Theilen offic. reiner Salzsäure (1,124) und 20 Theilen von einer Auflösung von 1 Theil chlorsaurem Kali in 19 Theilen reinen Wassers und digerirt in der Wärme, unter häufigem Umschütteln, bis der Geruch nach Chlor nicht mehr wahrgenommen wird. Man lässt erkalten und absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit in eine Porcellanschaale ab, spült den Rückstand mit reinem Wasser in ein Filter ein und süsst wiederholt aus durch Aufgiessen von Wasser. Man versetzt die in der Porcellanschaale gesammelte saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischer Reaction, lässt bis nahe zur Trockene abdunsten, nimmt die Masse mit einer reichlichen Menge offic. reiner Salzsäure auf, giebt die Lösung in einen zweckmässig beschickten kleinen Destillirapparat (Fig. 26, S. 89), fügt eine angemessene Menge krystallinischen Eisenchlorürs hinzu, destillirt ab und prüft das Destillat mit Schwefelwasserstoffwasser.

---

ebenso des Kobaltultramarins.

Auch das sogenannte Kobaltultramarin (Leuthner- oder Leydenerblau, Thénard's Blau) wesentlich aus Thonerde und Kobaltoxydul bestehend, enthält zuweilen neben Phosphorsäure auch Arsensäure als absichtlichen Zusatz und wird hierdurch zum Färben von Genussmitteln, ebenso von Kinderspielzeug unanwendbar. Es widersteht ebenfalls der Einwirkung der Hitze (Unterschied vom Kupferblau), ebenso verdünnter alkalischer (Unterschied vom Antimonblau)

und saurer (Unterschied vom echten Ultramarinblau) Flüssigkeiten, doch kommt es nicht selten mit organischen Zuthaten (Stärkemehl, Gummi) versetzt vor, wodurch das Verhalten beim Erhitzen alterirt wird. Die specielle Prüfung auf Arsensäure kann in der zuletzt beschriebenen Weise (Behandlung mit verdünnter Salzsäure und chlorsaurem Kali u. s. w.) geschehen, jedoch mit Anwendung einer geringern Menge von dem Farbenmaterial. Oder man übergiesst unmittelbar in einem kleinen Destillirkolben etwa 3 bis 5 Grm. davon mit 50—60 Grm. offic. reiner Salzsäure, giebt 10 Grm. krystallinisches Eisenchlorür hinzu, destillirt innerhalb des Drahtnetzes (Fig. 26, S. 89) die Hälfte der Flüssigkeit ab und vermischt das Destillat mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers. Um bei vorhandener organischer Substanz lästiges Schäumen während des Siedens zu vermeiden, kann ein Stückchen Paraffin in den Kolben gegeben werden. Oder man mischt in solchem Falle 1 bis 2 Grm. von dem Farbenmaterial mit dem dreifachen von einem Gemisch aus 1 Theil wasserleeren kohlensauren Natrons und 2 Theilen salpetersauren Natrons, trägt die Mischung heiss in einzelnen Portionen in einen glühenden irdenen Tiegel ein, nimmt die erkaltete Masse mit Wasser auf, giebt eine angemessene Menge reine Schwefelsäure allmälig hinzu, lässt bis zur Austreibung aller Salpetersäure abdunsten, nimmt dann mit reiner Salzsäure auf, destillirt nach vorgängigem Zusatz von Eisenchlorür ab u. s. w.

Prüfung fliessenden Wassers auf Arsen u. s. w.

Es kann auch Veranlassung eintreten, fliessendes Wasser an unterhalb chemischer Fabrikanlagen, Färbereien u. dgl. gelegenen Oertlichkeiten, ebenso auch das Wasser von Brunnen, welche in der Nähe solcher Anlagen sich befinden, auf einen Gehalt an Arsen, auch anderen schädlichen Metallen (Blei, Kupfer, Zink) zu prüfen. Man wird zu diesem Zwecke folgendermaassen verfahren: man lässt 10, 15 bis 20 Liter von dem fraglichen Wasser, gleichviel ob klar oder trübe, in einer Schaale mit echter Porcellanglasur, unter allmäligem Nachgiessen, zunächst auf dem Sandbade, schliesslich auf dem Wasserbade bis zur Trockene verdunsten, giebt hierauf auf den Rückstand 30 bis 50 Grm. officinelle reine Salzsäure, welche man durch Umschwenken der Schaale über die gesammte Oberfläche verbreitet, bedeckt dann die Schaale mit einer Glasplatte und stellt dieselbe durch mehrere Stunden bei Seite. Ist die Untersuchung speciell und ausschliesslich auf Arsen gerichtet, so wird die salzsaure Flüssigkeit nach Ablauf der bemerkten Zeit in einen kleinen Destillirkolben gegeben, die Schaale noch mit halb so viel von derselben Säure nachgespült, eine angemessene Menge krystallinisches Eisenchlorür hinzugegeben, das Kölbchen mit dem beschickten Stöpsel (Fig. 26, S. 89) verschlossen und auf die a. a. O. beschriebene Weise nahehin die Hälfte von der Flüssigkeit abdestillirt. In der kleinen Vorlage ist etwas Wasser enthalten, innerhalb dessen das Dampfabführungsrohr ausmündet. Nach beendeter Destillation wird das Destillat mit dem mehrfachen Volum klaren guten Schwefelwasserstoffwassers vermischt und das Gemisch verschlossen durch längere Zeit bei Seite gestellt — bei Anwesenheit von Arsen entsteht allmälig ein gelber Niederschlag (Schwefelarsen), welcher einer speciellen weiteren Prüfung unterworfen wird. — Hat die Untersuchung die Prüfung auf schädliche Metalle überhaupt zum Zwecke, so wird zu der salzsauren Flüssigkeit in der Schaale doppelt soviel Wasser zugegeben, die Flüssigkeit in einem Setzkolben abfiltrirt, Schaale und Filter nochmals mit etwas Wasser gespült, darauf der Kolben mit Inhalt bis auf 70 bis 80° C. erwärmt und Schwefelwasserstoffgas bis zur völligen Sättigung langsam einströmen gelassen. Der Kolben wird dann verschlossen durch längere Zeit bei Seite gestellt. Bei Abwesenheit von Arsen, Blei, Kupfer hat sich allmälig eine nur geringe Menge eines weislichen Niederschlages (Schwefel) abgelagert, gegenfalls erscheint der Niederschlag mehr oder weniger missfarbig, was jedoch keineswegs immer auf die Anwesenheit des einen oder des andern der genannten Metalle deutet. Behufs näherer Prüfung wird die über dem Bodensatze stehende klare Flüssigkeit in einen andern Kolben behutsam abgegossen, auf den Bodensatz schwefelwasserstoffhaltiges Wasser gegeben, abermals absetzen gelassen, abgegossen, das Aufgiessen von schwefelwasserstoffhaltigem Wasser u. s. w. noch 1 bis 2 Mal wiederholt, schliesslich dem letzten Aufguss ein wenig Natriumsulfhydratlösung zugegeben und das Kölbchen verschlossen eine kurze Weile bei Seite gestellt. Schwefelarsen, wenn

vorhanden, ist in die alkalische Flüssigkeit übergegangen, Schwefelkupfer und Schwefelblei, wenn das eine oder das andere vorhanden, sind dunkelfarbig (schwarzbraun bis schwarz) ungelöst zurückgeblieben. Man lässt absetzen, giesst ab, giebt schwefelwasserstoffhaltiges Wasser auf den Bodensatz (α), lässt abermals absetzen, fügt die überstehende Flüssigkeit der erstern zu und säuert diese mit reiner Salzsäure an — bei Abwesenheit von Arsen entsteht hierbei nur eine weisse Trübung (Schwefel), gegenfalls eine gelbe und ein ähnlicher Niederschlag (Schwefelarsen), welcher nöthigenfalls, d. h. wenn derselbe nicht die reine charakteristische gelbe Farbe darbietet, einer weitern speciellen Prüfung unterworfen wird (vgl. S. 85). Der schwarze Bodensatz (α) wird in ein Schälchen abgegossen, etwas offic. reine Salpetersäure aufgegeben, diese in gelinder Wärme darüber abgedunstet, der trockene Rückstand mit etwas Wasser, dem ein Tropfen Salpetersäure zugegeben, aufgenommen, filtrirt und dem Filtrat ein wenig offic. verdünnte reine Schwefelsäure zugefügt — eine weisse Trübung giebt die Anwesenheit von Blei zu erkennen. Ist eine solche Trübung nicht eingetreten, Blei folglich nicht vorhanden, so wird die schwefelsäurehaltige Mischung von Neuem abgedunstet und hierauf mit etwas Salmiakgeist übergossen — bei Anwesenheit von Kupfer erscheint die ammoniakalische Flüssigkeit mehr oder weniger blau gefärbt. — Sind alle diese Prüfungen negativ ausgefallen, so erübrigt es noch, die mit Schwefelwasserstoff behandelte und von dem etwaigen Niederschlage getrennte salzsaure Flüssigkeit auf etwaigen Zinkgehalt zu prüfen. Zu diesem Behufe wird dieselbe eingetrocknet, der Rückstand mit verdünnter Aetzkali- oder Aetznatronlösung übergossen, gelind erwärmt, filtrirt und zu dem Filtrat ein wenig Schwefelammoniumflüssigkeit gegeben — bei Anwesenheit von Zink entsteht eine weisse Trübung und ein ähnlicher Niederschlag (Schwefelzink.) — In dem bei Ausführung der oben beschriebenen Prüfung auf Zink von der verdünnten alkalischen Flüssigkeit nicht aufgenommenen Antheile von dem nach Abdünsten der salzsauren Lösung verbliebenen Rückstand ist aller Gehalt des fraglichen Wassers an Eisen, Mangan und Nickel *) zurückgeblieben, und es kann dieser Rückstand erforderlichen Falls nach dieser Richtung hin speciell geprüft werden.

*) Ueber das Vorkommen von Nickel in fliessenden Gewässern vgl. Beiträge zur Kenntniss der chemischen Veränderungen fliessender Gewässer von Prof. Dr. Poleck. Breslau, 1869.

d. Schwefelarsen.

Schwefelarsenverbindungen.

§ 52 Schwefelarsen kommt als rothes (*Arsenicum rubrum*, Realgar, Sandarach, Rubinschwefel) und als gelbes Schwefelarsen (*Arsenicum flavum*, Rauschgelb, Persischgelb, Chinesischgelb, Operment) im Handel vor. Das erstere ist unterarseniges Sulfid ($As S^2$), das letztere arseniges Sulfid ($As S^3$) und in der Zusammensetzung identisch mit dem durch Schwefelwasserstoff in sauren Lösungen von arseniger Säure hervorgebrachten gelben Niederschlage. Beide Schwefelarsenverbindungen kommen natürlich vor, die erstere in krystallinischen Massen von rubin- oder morgenrother Farbe, die letztere ebenfalls krystallinisch in Gestalt von aus glänzenden, goldgelben, biegsamen Blättchen bestehenden Massen. Beide werden auch künstlich producirt und stellen in solchem Falle unkrystallinische glasige Massen von muschligem Bruche, braunrother oder gelber Farbe (rothes und gelbes Arsenikglas) dar. — Das Realgar (rothes Arsenik) giebt ein orangegelbes, das Operment (*Auri pigmentum*, gelbes Arsenik) ein citronengelbes Pulver, welches, unter dem Mikroskop betrachtet, krystallinisch sich zeigt, wenn von einem natürlichen Producte abstammend, amorph dagegen, wenn das Material künstlich erzeugt. Beide Schwefelarsenverbindungen zeigen sich beim Erhitzen kleiner Proben in einem schmalen Reagircylinder über der Lampe leicht schmelzbar zu einer rubinrothen Flüssigkeit und liefern ein

dunkelgelbes und durchsichtiges, zuweilen auch schön rothes Sublimat. In der an beiden Enden offenen Glasröhre (S. 81, Fig. 22) erhitzt, verbrennen sie mit bläulicher Flamme zu schwefeliger und zu arseniger Säure, welche letztere im obern Theile der Röhre krystallinisch sich ablagert. Wird von der einen oder der andern Verbindung eine sehr kleine Probe mit etwas Magnesit und Cyankalium gemengt, das Gemenge zunächst im Schälchen sehr scharf getrocknet, dann in ein Reductionskölbchen S. 85, Fig. 24) gegeben und bis zum Glühen erhitzt, so sublimirt metallisches Arsen auf.

Die natürlich vorkommenden, also krystallinischen Schwefelarsenverbindungen sind frei von arseniger Säure, geben an Wasser, an eine Auflösung von essigsaurem Natron, an offic. reine Salzsäure nichts ab, wenn sie im fein zertheilten Zustande damit kalt digerirt werden. Durch anhaltendes Kochen mit einem grossen Uebermaasse der genannten Salzsäure werden sie aber allmälig zersetzt, unter Auftreten von Schwefelwasserstoff und Chlorarsen, wie man leicht wahrnimmt, wenn der Versuch in einem kleinen Destillirapparate (S. 8, Fig. 1) vorgenommen wird und die Destillationsproducte in einer kleinen etwas Wasser enthaltenden Vorlage verdichtet werden — die Flüssigkeit wird gelblich trübe. Mit Kalilösung digerirt wird das fein zertheilte natürliche rothe Schwefelarsen mit Hinterlassung eines braunen Rückstandes (Sechstelschwefelarsen $As^6 S$), das gelbe vollständig aufgenommen; Salzsäure fällt die alkalische Flüssigkeit gelb. In den Flüssigkeiten der innern Wege ist das natürliche Schwefelarsen unmittelbar nicht löslich, kann daher plötzliche Vergiftungszufälle nicht wohl veranlassen. Bei längerem Verweilen im lebenden Körper, besonders im sehr fein zertheilten Zustande, wird es jedoch durch Einwirkung der alkalischen Gemengtheile der thierischen Säfte allmälig entmischt, dabei theilweis in arsenige Säure übergeführt und wirkt nun allerdings giftig.

Die künstlich auf trockenem Wege, mehrentheils durch Zusammenschmelzen von arseniger Säure und Schwefel dargestellten amorphen Producte (rothes und gelbes Arsenikglas) enthalten stets mehr oder weniger arsenige Säure eingemengt und wirken hierdurch kaum minder giftig als diese (nach Winkler und Thiel enthalten die helleren Sorten bis 97 Proc., die dunklern 1 bis 15 Proc. arsenige Säure), durch Digestion des feinen Pulvers mit Wasser, mit einer wässerigen Lösung von essigsaurem Natron, mit verdünnter Salzsäure kann die arsenige Säure ausgezogen und in dem Auszuge durch die geeigneten Reagentien leicht erkannt werden; das Schwefelarsen bleibt als amorphes Pulver zurück.

Deren Anwendungen.

Beide Schwefelarsenverbindungen wurden früher häufig als Malerfarben (Königsgelb, Neugelb, Spanischgelb) in der Oelmalerei, Lakirkunst gebraucht und zu diesem Zwecke auch im grossen Maasstabe in der oben angegebenen Weise künstlich producirt, sind aber in dieser Beziehung gegenwärtig durch die bleiischen Chromfarben (denen wohl auch zuweilen die obigen Namen beigelegt werden) fast ganz verdrängt. Sie werden aber noch hin und wieder in der Kattundruckerei zur Darstellung von Kastenblau und Schilderblau benutzt, um den Indigo zu reduciren, der sich dann in dem gleichzeitig vorhandenen Kali löst; daher auch die Anwendung zur sogenannten Arsenik- oder Opermentküpe. Noch eine andere Anwendung findet in der Sämischgerberei statt, nämlich die Benutzung eines aus Operment, Aetzkalk und Wasser gefertigten Breies *(Rusma)* zum Enthaaren der Häute. Aber auch diese Verwendung ist gegenwärtig ziemlich obsolet geworden, nachdem von R. Boettger nachgewiesen, dass Calciumsulfhydrat oder noch besser ein Gemeng aus 1 Gewichttheil krystallisirtem Natriumsulfhydrat und 3 Gewichttheile feiner Schlämmkreide (vgl. Jahresber. des physik. Vereins zu Frankfurt a. M. 1871. S. 18) dieselben und noch bessere Dienste leistet. Um

übrigens erforderlichen Falls den Arsengehalt solchen Rusmas zu constatiren, kocht man denselben mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, filtrirt und säuert das Filtrat behutsam mit reiner Salzsäure an — es wird hierdurch Schwefelarsen ausgefällt, welches leicht weiter geprüft werden kann. Die hiervon abfiltrirte saure Flüssigkeit giebt beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas eine noch weitere Menge desselben aus. — Endlich dient das rothe Arsenik auch in der Feuerwerkerei zur Herstellung der zum sogenannten Weissfeuer dienenden Mischung (2 Realgar, 7 Schwefel und 24 Salpeter). Da bei dem Abbrennen arsenige Säure entsteht, so ist die Verwendung solcher Mischung in geschlossenen Räumen, z. B. in Theatern, unzulässig, und kann durch ein ungiftiges Gemeng aus 2 Schwefelantimon, 2 Kohle und 8 Salpeter ersetzt werden. Dieses letztere Gemenge ist schwarz, das erstere ist gelb; durch Behandlung dieses letztern zunächst mit Wasser wird der Salpeter, durch darauf folgende Behandlung mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammon das Schwefelarsen ausgezogen, scheidet sich beim Ansäuern mit Salzäure wieder ab und lässt sich nun leicht als solches nachweisen (vgl. S. 85).

Ermittelung von Arsen in organischen Gemengen.

Prüfung organischer Gemenge auf Arsengehalt.

§ 53. Sollen organische Stoffe enthaltende, daher mehr oder weniger consistente Gemenge, z. B. Speisen, Erbrochenes, Eingeweide und deren Contenta, anderweitige Leichentheile u. s. w. auf Arsengehalt geprüft werden, so können zu diesem Zwecke je nach den obwaltenden Verhältnissen verschiedene Wege eingeschlagen werden. Der eine hat wesentlich die Ueberführung des Arsens in flüchtiges Chlorarsen, zwei andere dessen Ueberführung zunächst in Arsensäure zum Endzwecke, und mit allen können erforderlichen Falls noch ohne alle Schwierigkeit die Prüfungen nach Marsh und nach Reinsch (vgl. § 45. 6) verbunden werden. Bevor man jedoch zur Ausführung der einen oder der andern Operation schreitet, darf man — in Berücksichtigung, dass die meisten Arsenvergiftungen mit gepulverter arseniger Säure stattfinden, diese aber nur langsam löslich ist, besonders bei Anwesenheit fettiger Substanzen, welche die Benetzung erschweren, daher leicht ungelöste Reste davon in dem Untersuchungsobjecte enthalten sein können, deren Auffindung und Isolirung die Untersuchung nicht wenig abkürzen und erleichtern würden — nicht unterlassen, wenn die Art und die Beschaffenheit des Prüfungsobjeets es zulässt, mit grösster Sorgfalt nachzuforschen, ob sich darin sichtbare und fassbare sandige Körner von arseniger Säure erkennen und mechanisch durch Schlämmen mit destillirtem Wasser oder Weingeist daraus abscheiden lassen. In solchem Falle bedarf es dann zum Beweise für die Anwesenheit des fraglichen Giftes nichts weiter, als die mechanisch abgeschiedenen sandig anzufühlenden weissen Partikelchen einer näheren Prüfung zu unterwerfen, somit daraus in der S. 81 (Fig. 23) beschriebenen Weise metallisches Arsen herzustellen, und letzteres mit dem Reste jener Partikelchen versiegelt dem chemischen Berichte beizulegen, wofern eine speciellere quantitative Bestimmung nicht erfordert wird. — In wässeriger Lösung genossen geht die arsenige Säure sehr schnell in das Blut über und findet sich auch bald theilweis im Harne wieder.

Wenn die Vergiftung nicht durch weisses (arsenige Säure), sondern, wie auch schon vorgekommen, durch gepulvertes gelbes Arsenikglas (mehrentheils reichlich arsenige Säure haltiges Schwefelarsen vgl. S. 109) stattgefunden, so kann auch dieses in den Leichentheilen an seiner eigenthümlichen gelben Farbe möglicher Weise erkannt, durch behutsames Schlämmen mechanisch daraus abgeschieden und dann durch weitere specielle Prüfung dessen Identität festgestellt werden. — Es wird durch Schütteln mit verdünntem Salmiakgeist aufgelöst, und aus der filtrirten Lösung durch Salzsäure wiederum mit gelber Farbe abgeschieden.

Wird etwas von der ammoniakalischen Lösung in einem Porcellanschälchen eingetrocknet, der Rückstand mit starker Salpetersäure übergossen, diese darüber bei mässiger Wärme vollständig abgedunstet, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und diese Lösung in einzelnen Antheilen mit ammoniakalischer Höllensteinlösung und mit ammoniakalischer Bittersalzlösung geprüft, so entsteht, wenn es Schwefelarsen war, im ersten Falle ein ziegelrother (arsensaures Silberoxyd), im zweiten ein weisser Niederschlag (arsensaure Ammon-Magnesia), woraus in geeigneter Weise (vgl. § 49. 2) sehr leicht metallisches Arsen abgeschieden werden kann. — Oder man behandelt den gelben Körper in einem kleinen Destillirapparate (S. 31, Fig. 8 oder S. 45, Fig. 9) mit einem Uebermaasse von reiner Chlorwasserstoffsäure und einem Zusatze von Eisenchlorid, und prüft das Destillat mit Schwefelwasserstoffwasser (vgl. S. 85).

Ist aber der Versuch, weisses oder gelbes Arsenik auf mechanischem Wege in Substanz aufzufinden, ohne Erfolg geblieben, oder derselbe überhaupt von vornherein nicht ausführbar, oder ist es endlich wünschenswerth, die nachweisbare Quantität des vorhandenen Giftes so weit als möglich festzustellen, so verfährt man weiter nach der einen oder der andern der in Nachfolgendem beschriebenen Methode.

A. Behandlung mit Salzsäure behufs der Ueberführung des Arsens in Chlorarsen.

Ueberführung in Chlorarsen.

§ 54. *a*) Das Prüfungsobject ist consistent oder dickbreiig (z. B. Brot, Mehl, Kartoffelbrei, Blut, Magen, Leber, Milz u. dgl.) und verhältnissmässig von ziemlich erheblichem Betrage. Man zertheilt, wenn nöthig, den Gegenstand oder einen aliquoten Theil desselben mittelst eines Messers oder einer Scheere klein, bringt ihn dann in einen Destillirkolben (Fig. 31) mit flachem Boden und kurzem Halse, fügt dazu die vierfache Gewichtsmenge oder etwas darüber offic. reine Salzsäure (spec. Gewicht = 1,124) oder die dreifache Gewichtsmenge concentrirter Säure von 1,15—1,16 spec. Gewicht und verschliesst den Kolben mit einem doppelt tubulirten Kautschukpfropfen oder auch einem doppelt durchbohrten und mit Paraffin getränkten Korkpfropfen. In der einen Oeffnung ist ein langröhriger Trichter, welcher bis nahe an den Boden des Kolbens reicht, in der andern ein zweischenkeliges Rohr angebracht, dessen kurzer vertikaler Schenkel im Innern des Kolbens bald unterhalb des Stöpsels ausgeht, während der horizontale mittelst eines Stückes Kautschukrohres mit einem zweiten und durch diesen mit einem Mitscherlich'schen Kühler verbunden ist, dessen Abflussrohr in einem ein wenig Wasser enthaltenden Recipienten ausmündet, welcher letztere im Verlauf der Destillation bequem tiefer gestellt werden kann, damit das Rohr nicht in das Destillat eintauche (wenn der Betrag des Prüfungsobjects gering ist, so kann von der Anwendung des Kühlapparats Umgang genommen und ein einfacherer Apparat, S. 13, Fig. 2, benutzt werden). Der Destillirkolben selbst steht in einem Chlorcalciumbade, jedoch nicht unmittelbar auf dem concaven Boden des die Chlorcalciumlösung enthaltenden Gefässes, sondern auf einem untergelegten Zwischenboden, aus einem losen durchlöcherten runden Kupferblech bestehend. Das die Chlorcalciumlösung enthaltende Gefäss ist eine kupferne Schaale oder eine umstrickte Porcellanschaale, deren Grösse in dem einen und dem andern Falle zur Grösse des Destillirkolbens in richtigem Verhältnisse steht, gleichwie die Grösse dieses letztern zu dem Betrage der darin zu behandelnden Substanz. Die Schaale selbst wird,

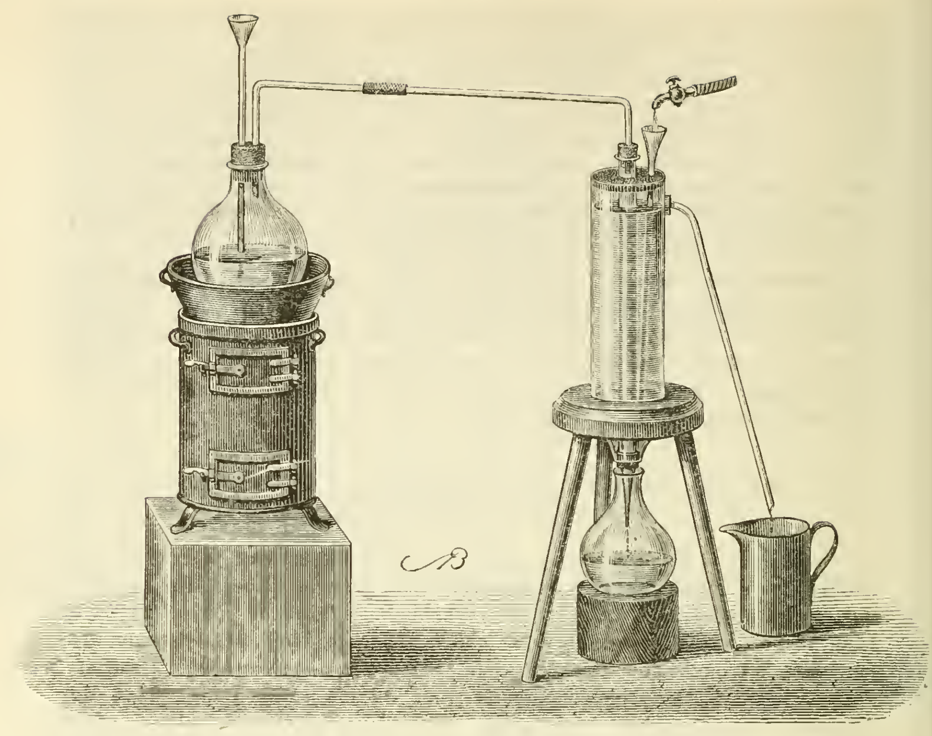


Fig. 31.

wenn von erheblicher Grösse auf einem kleinen Windofen über Kohlenfeuer (vgl. Fig. 31) oder über einer grössern Gaslampe, oder, wenn klein, über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge erhitzt, unter zuweiligem Nachgiessen heissen Wassers in das Chlorcalciumbad, um letzteres bei ziemlich gleicher Concentration zu erhalten. Auch muss für eine passende Befestigung des Kolbens gesorgt sein, damit derselbe in Folge des Leichterwerdens im Verlaufe der Destillation nicht umkippe. Die Destillation selbst wird so lang fortgesetzt, als noch merkbar etwas überdestillirt, wobei man, wie schon erwähnt, darauf achtet, dass das Abflussrohr nicht in das Destillat eintauche, indem man den Recipienten, in dem Maasse als dessen Inhalt zunimmt, tiefer stellt.

Die Destillation aus dem Chlorcalciumbade ist in mehrfacher Beziehung der Destillation über freiem Feuer, sei es auch innerhalb eines Drahtnetzes, vorzuziehen. Es ist dabei ein Anbrennen des Kolbeninhalts und, bei nur irgend welcher Aufmerksamkeit, ein Reissen des Kolbens nicht zu befürchten. Wenn die Chlorcalciumlösung in dem Verhältnisse von 1 festem Salz auf 2 Wasser bereitet ist, kann die Temperatur des Kolbeninhalts bei einiger Aufmerksamkeit kaum 110° C. übersteigen, wobei, auch bei noch 10° darüber, Chlorantimon und Chlorzinn unter den gegebenen Verhältnissen niemals mit überdestilliren, wie ich mich durch wiederholte Versuche überzeugt habe.

Nach Beendigung der Destillation wird der Inhalt des Recipienten mit dem doppelten Volum destillirten Wassers verdünnt, wenn nöthig, d. h. bei

Ueberführung in Schwefelarsen.

aufschwimmenden fettigen Substanzen, durch ein vorher benässtes Filter in einen andern Setzkolben von passender Grösse abfiltrit, in das Filtrat Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet und das Gefäss verschlossen durch 12 Stunden und darüber bei Seite gestellt. Bei Anwesenheit von arseniger Säure in dem Prüfungsobjecte ist diese im Verlauf der Destillation in Chlorarsen übergeführt worden, letzteres mit dem grössten Theile der Salzsäure überdestillirt und durch den Schwefelwasserstoff in Schwefelarsen umgesetzt, welches in letzter Instanz als gelber Niederschlag sich abscheidet. Ist daher ein solcher Niederschlag entstanden, so ist derselbe allerdings unter den gegebenen Verhältnissen ein ziemlich vollgültiger Beweis für das Vorhandengewesensein von arseniger Säure in dem fraglichen Objecte. Absolute Vollgültigkeit wird aber in gerichtlichen Fällen nur dann erreicht, wenn es gelingt, aus diesem gelben Niederschlage metallisches Arsen in unverkennbarer Form abzusondern. Zu diesem Behufe lässt man den Niederschlag in dem bauchigen Setzkolben, welchen man auf einen Strohkranz umlegt, sich absetzen, giesst die klare saure Flüssigkeit behutsam ab, sammelt den Niederschlag in einem doppelten Filter von je gleicher Schwere, süsst mit destillirtem Wasser, dem etwas Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt worden, aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, lässt dann bei der Temperatur des siedenden Wassers trocken werden und bestimmt das Gewicht, um gleichzeitig die Menge des vorhandengewesenen Gifts annähernd kennen zu lernen.

Dessen Umrechnung in arsenige Säure und

123 Schwefelarsen sind gleich 99 arseniger Säure; $\frac{123}{99} = 1{,}242$, folglich giebt jedwede Menge Schwefelarsen ($As S^3$) durch 1,242 getheilt die entsprechende Menge arseniger Säure. — Da, wenn arsenige Säure in dem Destillate vorhanden, möglicher Weise nicht alles überdestillirt sein könnte, so muss, wenn eine annähernd genaue quantitative Bestimmung wünschenswerth, die Destillation noch ein- und wohl auch zweimal wiederholt werden, nachdem man von Neuem reine Salzsäure durch die Trichterröhre eingegossen und einen neuen Recipienten vorgelegt hat. Giebt nun das zweite Destillat abermals einen gelben Niederschlag von Schwefelarsen, und ebenso das dritte, so verfährt man damit wie im Vorhergehenden, vereinigt die Niederschläge in demselben Filter, süsst aus, trocknet und wägt. — Dem in der beschriebenen Weise erhaltenen Schwefelarsen wird allerdings stets etwas freier Schwefel, aus dem Schwefelwasserstoff abstammend, beigemischt sein, wodurch dessen Gewicht etwas höher ausfällt. Dieses Uebergewicht wird aber immer nur wenig betragen.

Von dem getrockneten Niederschlage wird nun ein aliquoter Theil dem Reductionsversuche unterworfen, und zwar entweder nach der Methode von Berzelius (S. 85, Fig. 25) oder, was allerdings einfacher, durch Behandlung mit Magnesit und Cyankalium im Reductionskölbchen (S. 80, Fig. 21). Der mittelst einer kantigen Feile abgeschnittene Theil des Rohrs, worin das metallische Sublimat enthalten, wird zugleich mit dem Reste des Schwefelarsenniederschlages versiegelt dem chemischen Berichte beigegeben.

Reduction zu Metall.

Beträgt jedoch der Niederschlag so wenig, dass man ihn auf mechanischem Wege vom Filter nicht wohl ablösen und noch weniger theilen kann, so nimmt man ihn, behufs der Vornahme der Reductionsprobe, auf chemischem Wege hinweg, indem man das in dem Filtrirtrichter von Neuem auseinander gebreitete Filter mit einer erwärmten verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammon anfüllt und die ammoniakalische Flüssigkeit in ein Porcellanschälchen abfliessen lässt, wobei vorhandener freier Schwefel ungelöst in dem Filter zurückbleibt. Man lässt in gelinder Wärme eintrocknen, reibt dann mit etwas Magnesit ab, mischt ein wenig Cyankalium hinzu, trocknet die Mischung sehr scharf aus, schüttet hierauf dieselbe noch heiss in ein Reductionskölbchen von

verhältnissmässig geringer Weite (S. 85 Fig. 24), dessen Rohr dann mittelst zussammengerollten weissen Fliesspapiers gereinigt wird, und erhitzt die Kugel allmälig bis zum Glühen.

Ermittelung von arseniger Säure in Flüssigkeiten.

b) Das Prüfungsobject ist eine Flüssigkeit (Bier, Wein, Kaffee- oder Theeaufguss, Harn). Man lässt einen aliquoten Theil in einem Becherglase oder einer Porcellanschaale bei gelinder Wärme bis zur angemessenen Consistenz verdunsten (bei vorhandener freier Salzsäure, was allerdings nur in seltenen Ausnahmefällen der Fall sein dürfte, würde es nothwendig sein, die Flüssigkeit vor dem Verdunsten mit gebrannter Magnesia abzustumpfen), nimmt den Rückstand mit einem Uebermaasse von officin. oder auch stärkerer reiner Salzsäure auf, giesst die Mischung in einen Destillirkolben von angemessener Grösse und verfährt damit weiter genau wie im Vorhergehenden (a) angegeben.

Prüfung auf Arsensäure.

§ 55. Ist in dem einen oder dem andern der eben beschriebenen Fälle die Untersuchung ohne positiven Erfolg geblieben, so ist die Abwesenheit von arseniger Säure in dem Prüfungsobjecte wohl ziemlich ausser Zweifel, nicht aber die von Arsen überhaupt. Es könnte letzteres im Zustande von Arsensäure darin enthalten (vgl. § 49. 6) und diese möglicher Weise der Zersetzung entgangen sein. Um nun auch hierüber Gewissheit zu erlangen, wird der noch erheblich saure Rückstand im Destillirkolben von Neuem mit offic. reiner Salzsäure verdünnt, eine angemessene Menge schwefeligsaures Natron hinzugegeben und das Gemisch bei offenem Kolben in mässiger Wärme (zwischen 40 und 50° C.) längere Zeit digerirt, bis der Geruch nach schwefeliger Säure nicht im geringsten mehr wahrnehmbar ist. Darauf wird die Destillation ganz wie im Vorhergehenden wiederholt und mit dem Destillate wie angegeben verfahren *). Hat sich nun auch hier kein positives Resultat ergeben, so war in dem Prüfungsobjecte ebenfalls keine Arsensäure enthalten.

*) Wenn vorgängig nicht alle schwefelige Säure ausgetrieben war, so ist das Destillat in solchem Falle schwefeligsäurehaltig und erleidet somit beim Hinzugeben von Schwefelwasserstoff eine mehr oder weniger reichliche weisse Trübung, was leicht zu einer Täuschung Veranlassung geben kann. Um nun auch in solchem Falle zu einem sichern Resultate zu gelangen, stellt man die mit einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff angeschwängerte Mischung gut verkorkt durch 12—24 Stunden bei Seite, giesst dann die überstehende Flüssigkeit von dem Bodensatze ab, sammelt diesen in einem kleinen Filter, süsst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gut aus, füllt hierauf das Filter mit einer erwärmten verdünnten wässerigen Lösung (1:10) von kohlensaurem Ammon an und lässt die alkalische Flüssigkeit in ein Schälchen abfliessen. Etwa vorhandenes Schwefelarsen wird gelöst und geht in das Filtrat über, der freie Schwefel bleibt in dem Filter zurück. Man lässt das ammoniakalische Filtrat bis zur Trockene verdunsten und prüft den Rückstand, wenn ein solcher verblieben, wie S. 113 angegeben. — Man kann übrigens die Behandlung mit schwefeliger Säure umgehen und bei negativem Ausfalle der in § 54. b beschriebenen Prüfung nach vorgängiger Zugabe einer Auflösung von Eisenchlorür in Salzsäure in den Destillirkolben die Destillation unmittelbar wiederholen. Es wird unter solchen Verhältnissen etwa vorhandene Arsensäure leicht in flüchtiges arseniges Chlorid übergeführt, und man vermeidet die mögliche Ausfällung von Schwefel bei der spätern Prüfung des Destillats mit Schwefelwasserstoffwasser.

Mit einem Theile des Rückstandes im Destillirkolben kann behufs weiterer Bestätigung noch die Marsh'sche Probe vorgenommen werden. Man nimmt zu diesem Zwecke den Rückstand mit Wasser auf, lässt absetzen und giesst die überstehende Flüssigkeit von dem etwaigen Bodensatz (*α*) entweder

klar ab, oder, wenn etwa Fetttheile aufschwimmen, man seiht oder filtrirt dieselbe durch ein vorher benässtes leinenes Seihetuch oder Papierfilter. Von dieser Flüssigkeit (β) giebt man einen aliquoten Theil in den bereits in Thätigkeit befindlichen und vorgängig mit kaltem Wasser umgebenen Wasserstoffgas entwickelnden Apparat (Fig. 27, S. 90 oder Fig. 29, S. 97), nachdem man sich vorher von der Reinheit des auftretenden Gases in der S. 91 beschriebenen Weise überzeugt hat. Bieten sich nun auch hier keine von der S. 91 beschriebenen Reactionen auf Arsen dar, so ist die Anwesenheit jedweder oxydirtes Arsen enthaltenden Verbindung vollständig erwiesen, und es erübrigt nur noch den Absatz (α) zu prüfen, worin in seltenen Ausnahmefällen wohl Schwefelarsen enthalten sein könnte (wenn z. B. das Prüfungsobject das Product eines nach Anwendung von hydratischem Schwefeleisen erfolgten Erbrechens wäre, oder wenn es aus längst in Fäulniss übergegangenen Leichentheilen bestände, deren Fäulniss von Schwefelwasserstoffentwickelung begleitet gewesen), wiewohl Schwefelarsen (ebenso auch Arsensäure) bei der beschriebenen Behandlung des an organischer Substanz reichen Prüfungsobjects mit so grossem Ueberschuss an Salzsäure der zersetzenden Einwirkung dieser letzten kaum entgehen dürfte (vgl. § 52).

Prüfung auf Schwefelarsen.

Behufs solcher letzten Prüfung wird der Absatz (α) durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser, Absetzen lassen und Abgiessen gut ausgewaschen darauf in eine tarirte Porcellanschaale gegeben, vollständig getrocknet, der Rückstand mit dem fünffachen Gewichte eines Gemenges aus 2 Th. salpetersauren und 1 Th. wasserleeren kohlensauren Natrons gemengt, das Gemisch scharf getrocknet und noch heiss in kleinen Portionen in einen bis zum Glühen erhitzten Porcellan- oder Chamottetiegel eingetragen. Die erkaltete Masse wird mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtrirt, zu dem Filtrate etwas Salmiak und darauf von einer ammoniakalischen Bittersalzlösung hinzugegeben. Ist nach längerer Zeit (10—12 Stunden) ein Niederschlag entstanden, so wird dieser in einem Filter gesammelt, mit verdünntem Salmiakgeist ausgesüsst und schliesslich einer weitern speciellen Prüfung (vgl. S. 101) unterworfen.

Prüfung auf Arsen überhaupt.

Ist von vorne herein der Zweck der Untersuchung ausschliesslich dahin gerichtet, die An- oder Abwesenheit von Arsen überhaupt, gleichviel in welchem Verbindungszustande, festzustellen, so kann die Arbeit dadurch wesentlich abgekürzt werden, dass man vor Beginn der Destillation in der salzsauren Mischung eine angemessene Menge festen Eisenchlorürs und Eisenchlorids auflöst und nun die Destillation in der beschriebenen Weise ausführt. Durch das Eisenchlorür wird die Ueberführung etwa vorhandener Arsensäure in arseniges Chlorid erleichtert, durch das Eisenchlorid wird die Zersetzung etwa vorhandenen Schwefelarsens ausserordentlich beschleunigt, und man gewinnt somit durch eine einzige Destillation den gewünschten Aufschluss.

Weiteres Verfahren bei Abwesenheit von Arsen.

§ 56. *a*) Sind alle obigen Versuche negativ ausgefallen, ist somit die Abwesenheit von Arsen nachgewiesen, so erübrigt es noch, den übrigen Theil der Flüssigkeit (β) (S. 115) auf anderweitige Metalle zu prüfen, wenn in obigem negativem Falle solche weitere Prüfung von vorne herein gefordert wurde. Zu diesem Zwecke wird die bezeichnete Flüssigkeit zunächst mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und das Gefäss, ein Setzkolben, dann durch 12 Stunden und länger wohl verschlossen bei Seite gestellt. Hat sich nach Verlauf dieser Zeit ein Bodensatz gebildet, was auch bei Abwesenheit von fällbaren Metallen mehrentheils der Fall sein wird (organische Substanz mit Schwefel gemengt), so wird die überstehende Flüssigkeit (γ) behutsam davon abgegossen, der

Prüfung auf anderweitige Metallgifte.

Bodensatz in einem kleinen Filter gesammelt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgesüsst, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet. Das Filter wird hierauf mit einem Glasstabe durchstochen, der Inhalt mittelst der Spritzflasche in ein Kölbchen eingespült, ein wenig reine Aetzkali- oder Aetznatronlange hinzugefügt und von Neuem Schwefelwasserstoffgas bis zur völligen Sättigung langsam einströmen gelassen. Schwefelkupfer, Schwefelblei, Schwefelwismuth, Schwefelquecksilber, wenn das eine oder das andere vorhanden ist, bleiben ungelöst zurück, während Schwefelantimon (die Anwesenheit von Antimon würde übrigens schon bei Vornahme der Marsh'schen Probe erkannt worden sein) und Schwefelzinn, wenn vorhanden, in die alkalische Lösung übergehen.

Man filtrirt von Neuem, süsst den etwaigen Rückstand (αα) im Filter mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, bis das Abfliessende eine alkalische Reaction nicht mehr zeigt, und säuert das in einen kleinen Setzkolben abgeflossene gesammte Filtrat mit reiner Salzsäure an. Erfolgt hierbei nur eine milchigt weisse Trübung (Schwefel), so fehlt sowohl Antimon als auch Zinn — gegenfalls erscheint die Trübung im ersten Falle orange (vgl. § 62. 4.), im zweiten missfarbig gelb (vgl. § 98); eine missfarbige dunkele Trübung und ein allmälig erfolgender ähnlicher flockiger Niederschlag können von ausgeschiedener organischer Substanz herrühren und die etwaige Anwesenheit des einen oder des andern der genannten Schwefelmetalle verdecken. Um dies zu ermitteln, lässt man den schmutzig dunkeln Niederschlag sich vollständig ablagern, giesst dann die überstehende Flüssigkeit sorgfältig ab, giebt schwefelwasserstoffhaltiges Wasser auf, lässt wieder absetzen, giesst ab und wiederholt dieselben Operationen noch ein- bis zweimal. Auf den also ausgesüssten, in dem Kölbchen zurückgebliebenen Niederschlag giebt man offic. reine Salzsäure auf, erwärmt, fügt einige Körnchen reines chlorsaures Kali hinzu, fährt mit gelindem Erwärmen fort, bis der Geruch nach Chlor nicht mehr wahrgenommen wird, und giebt endlich zu der noch warmen Flüssigkeit ein Uebermaass von gutem Schwefelwasserstoffwasser — eine bald oder allmälig sich einstellende orangegelbe Trübung deutet auf Antimon (vgl. § 62. 4.), eine mattgelbe auf Zinn (vgl. § 98).

b) Der vom Alkali nicht aufgenommene, in dem Filter zurückgebliebene und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser wohl ausgesüsste Rückstand αα wird, nachdem das Filter mit einem Glasstabe durchstochen worden, mittelst der Spritzflasche in ein kleines Becherglas gespült, absetzen gelassen, die Flüssigkeit, soweit wie thunlich, abgegossen, endlich eine verhältnissmässige Menge offic. reine Salpetersäure aufgegeben und in mässiger Wärme darüber abdunsten gelassen. Es sind nun folgende Fälle möglich:

1) der trockene Rückstand erscheint unverändert schwarz — dies weist auf Schwefelquecksilber hin, welches von der Salpetersäure nicht zersetzt wird (vgl. § 86);

2) der Rückstand erscheint bläulichgrün und giebt beim Zusatze von Salmiakgeist eine blaue Flüssigkeit — dies weist auf Schwefelkupfer hin, welches durch die Salpetersäure in salpetersaures Kupferoxyd übergeführt worden (vgl. § 77);

3) der trockene Rückstand erscheint mehr oder weniger rein weiss, wird von Wasser zum grossen Theile farblos aufgenommen und die filtrirte Lösung erleidet beim Zusatze von verdünnter Schwefelsäure eine weisse Trübung und Fällung — es ist hierdurch die Anwesenheit von Blei erwiesen (vgl. § 67);

4) der trockene Rückstand erscheint mehr oder weniger rein weiss, wird von Wasser nicht aufgenommen (was sich daraus ergiebt, dass das aufgegossene und abfiltrirte Wasser durch verdünnte Schwefelsäure nicht getrübt wird), wohl aber von einer Mischung aus gleichviel offic. reiner Salzsäure und Wasser, wenn derselbe eine kurze Weile mit wenig von solcher saurer Mischung erwärmt wird, und die mit etwas Weingeist verdünnte Lösung erleidet beim Abfiltriren und Abtropfen des Filtrats in reines Wasser entweder sogleich oder nach kurzer Weile eine weisse Trübung und Fällung — diese Verhältnisse weisen in ihrer Gesammtheit auf das Vorhandensein von Wismuth hin (vgl. § 74).

Ist durch die vorbeschriebene Untersuchung ebenfalls weder Antimon, noch Zinn, noch Quecksilber, noch Kupfer, noch Blei, noch Wismuth aufgefunden

worden, so bleibt nur noch übrig, die im Vorhergehenden (S. 115) mit γ bezeichnete Flüssigkeit auf etwaigen Zinkgehalt zu prüfen (vgl. § 80).

Abgekürzte Prüfung filtrirbarer Flüssigkeiten.

§ 57. Ist das speciell auf oxydirtes Arsen im Allgemeinen zu untersuchende Object eine dünne leicht filtrirbare Flüssigkeit (Wein, Bier, Essig), so kann auch nachstehende Untersuchungsmethode befolgt werden. Man giebt die mit etwas offic. reiner Salzsäure angesäuerte klare oder, wenn nöthig, klar filtrirte Flüssigkeit in einen Setzkolben und lässt Schwefelwasserstoffgas einströmen. Wird hierbei alsbald weder Trübung, noch Fällung wahrgenommen, so stellt man den Kolben in 60—70° C. heisses Wasser, lässt noch weiter durch eine halbe bis ganze Stunde langsam Schwefelwasserstoffgas einströmen, verschliesst dann den Kolben mit einem bereit gehaltenen Korke und stellt denselben durch 12 Stunden und darüber an einen warmen Ort bei Seite. Hat sich während dieser Zeit ein Niederschlag gebildet und die darüber stehende Flüssigkeit riecht noch deutlich und stark nach Schwefelwasserstoff (gegenfalls müsste von Neuem Schwefelwasserstoffgas eingeleitet werden), so giesst man dieselbe behutsam ab und spült den Bodensatz mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser in einen kleinen Kolben ein, welchen man in geneigter Lage zum Abklären des Inhalts eine Zeit lang bei Seite stellt. Man giesst hierauf die überstehende Flüssigkeit so weit wie thunlich klar ab, giebt etwas von einer Auflösung von kohlensaurem Ammon auf das Sediment, digerirt eine kurze Weile in gelinder Wärme und giesst, wenn die Auflösung nicht vollständig, auf ein Filter, welches nach Abfluss der Flüssigkeit noch mit wenigem Wasser nachgespült wird. Man lässt das Filtrat in einem Porcellanschälchen auf dem Wasserbade vollständig eintrocknen, verreibt den Rückstand mit etwa dem fünffachen Gewichte von dem Gemeng aus 2 Theilen salpetersaurem und 1 Theil wasserleerem kohlensaurem Natron, trocknet scharf aus und erhitzt allmälig bis zum Glühen. Nach dem Erkalten wird der Rückstand behutsam mit zehnmal so viel offic. verdünnter reiner Schwefelsäure, als von obigem Salzgemenge verwendet worden, behutsam übergossen, die Flüssigkeit abgedunstet, bis alle Salpetersäure ausgetrieben, darauf von Neuem etwas verdünnte Schwefelsäure und ein wenig schwefeligsaures Natron hinzugegeben und von Neuem abgedunstet. Der Rückstand wird mit einer angemessenen Menge reiner Salzsäure aufgenommen und die Flüssigkeit in einem kleinen Destillirapparate (S. 89 Fig. 26 oder S. 105 Fig. 30) der Destillation unterworfen. Oder man umgeht die Behandlung mit schwefeliger Säure, nimmt die abgedunstete schwefelsaure Flüssigkeit mit einer reichlichen Menge offic. reiner Salzsäure auf, giebt eine angemessene Menge krystallinischen Eisenchlorürs hinzu und destillirt wie soeben angegeben. — Oder endlich man umgeht auch die Behandlung mit kohlensaurem Ammon und die Schmelzung mit Natron, sammelt den durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlag in einem kleinen Filter, giebt letzteres mit seinem Inhalt in ein Destillirkölbchen, fügt eine verhältnissmässig reichliche Menge reine starke Salzsäure und etwas sublimirtes Eisenchlorid hinzu und destillirt wie im Vorhergehenden. Das Destillat wird in dem einen und dem andern Falle mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers vermischt. Eine gelbe Trübung und ein allmälig erfolgender gleichfarbiger flockiger Niederschlag beweist unzweifelhaft die Anwesenheit von arseniger Säure in dem Destillate.

Prüfung wachs- und talgartiger Gegenstände.

Ist das Prüfungsobject eine fett- oder wachsartige Substanz, z. B. weisses Wachs, Bruchstücke von Wachs-, Paraffin- oder Stearinkerzen, so übergiesse man in einem Kolben oder Arzneiglase eine angemessene Menge davon mit verdünnter offic. reiner Salzsäure (1 : 7), digerire eine Zeit lang bei der Temperatur des kochenden Wassers, lasse dann erkalten, durchsteche die aufschwimmende erstarrte Masse, giesse die saure Flüssigkeit in eine Porcellanschaale, stumpfe mit gebrannter Magnesia in einigem Ueberschusse die Säure ab, lasse bis zur Syrupsdicke verdunsten, nehme den Rückstand mit einer reichlichen Menge offic. reiner Salzsäure auf und destillire in der mehrfach beschriebenen Weise ab, zunächst ohne Zusatz von Eisenchlorür und darauf, wenn ein positives Resultat sich nicht ergeben, mit einem Zusatze der genannten Eisenverbindung und von etwas dreifach-gewässerter reiner Schwefelsäure.

B. Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behufs Ueberführung in Arsensäure *).

Prüfung durch Ueberführung in Arsensäure,

§ 58. Die zu untersuchende breiige oder feste Substanz, welche aber auch ein Gemeng aus flüssigen oder mehr oder weniger consistenten Theilen sein kann, wird in einem weitmündigen geräumigen Kolben (so dass derselbe von der darin zu behandelnden Mischung nur bis etwa zur Hälfte angefüllt wird) mit flachem Boden gegeben und darin mit dem vier- bis fünffachen Gewichte, je nach der Consistenz, einer Mischung aus 10 Theilen offic. reiner Salzsäure (spec. Gewicht 1,124) und 20 Theilen von einer Auflösung von 1 Theil chlorsaurem Kali in 19 Theile destillirtem Wasser übergossen. In die Mündung des Kolbens wird ein Glastrichter lose eingesetzt, der Kolben selbst in ein Chlorcalciumbad (1 Theil festes Salz auf 2 Theile Wasser) gestellt **), jedoch nicht unmittelbar auf den concaven Boden des die Chlorcalciumlösung enthaltenden Gefässes, sondern auf einen untergelegten Zwischenboden, aus einem losen durchlöcherten runden Kupferblech bestehend. Das Gefäss selbst ist eine kupferne Schaale oder eine umstrikte Porcellanschaale, deren Grösse in dem einen und dem andern Falle zur Grösse des Kolbens in richtigem Verhältnisse steht. Die Schaale wird, wenn von erheblicher Grösse, auf einem kleinen Windofen über Kohlenfeuer (vgl. Fig. 31, S. 112) oder über einer grössern Gaslampe, oder, wenn klein, über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge erhitzt, jedoch nicht bis zum Sieden, unter zuweiligem Nachgiessen heissen Wassers in das Chlorcalciumbad, um letzteres bei ziemlich gleicher Concentration zu erhalten. Die Erhitzung wird so lang unterhalten (am besten im Freien oder an einem Orte mit gutem Dampfabzuge) bis bei

---

*) Dieses Verfahren, vom Verfasser im Wesentlichen bereits 1835 angegeben (vgl. Handb. der pharmac. chem. Praxis etc. Breslau, 1835. S. 582), eignet sich, gleichwie das Nachstehende unter C, besonders in solchen Fällen zur Anwendung, wo grössere Mengen von Leichentheilen zu untersuchen sind, welche bereits in weit vorgeschrittener Verwesung sich befinden, und man daher genöthigt ist, die ganze Masse der durch Fäulniss in einander verflossenen oder auch eingetrockneten Weichtheile der Untersuchung zu unterwerfen.

**) Um den Kolben gegen jedes etwaige Umkippen zu sichern, bedient man sich eines mit seitlichem beweglichen Arm versehenen Halters mit eisernem Fusse, oder noch bequemer eines Bleirings oder einer mit einer kreisförmigen Oeffnung versehenen Bleiplatte, welche man auf der Wölbung des Kolbens aufruhen lässt.

Aufhebung des Trichters der Geruch nach freiem Chlor nicht mehr wahrzunehmen ist, oder bis ein Streifen gestärkten Papiers, welchen man an einem Ende in eine verdünnte Lösung jodsäurefreien Jodkaliums getaucht, beim Darüberhalten nicht mehr gebläuet wird. Ist dieser Zeitpunkt erreicht, so nimmt man den Kolben aus dem Bade, lässt erkalten, giesst das Ganze auf ein zuvor benässtes neues Seihetuch aus gebleichter Leinwand, süsst letzteres, nach Abfluss der Flüssigkeit, mit etwas Wasser aus, giebt den Rückstand in den Kolben zurück und wiederholt damit dieselbe Operation noch einmal, selbstverständlich unter Anwendung einer dem Betrage des Rückstandes angemessenen geringen Menge von der sauren Mischung. Das Seihetuch wird mit dem was beim zweiten Abseihen darin verblieben, mit reinem Wasser wiederholt ausgesüsst, bis das Abfliessende kaum noch sauer reagirt. Die gesammte durchgeseihete Flüssigkeit wird in demselben Kolben vereinigt, noch $^1/_4$ soviel reines chlorsaures Kali hinzugefügt, als bereits verbraucht worden, und das Ganze abermals in derselben Weise, aber bei vollkommen offenem Kolben und unter Steigerung der Temperatur bis zum Sieden der Chlorcalciumlösung, erhitzt, bis alle Chlorentwickelung aufgehört und die Flüssigkeit eine röthlich braune Farbe angenommen hat. Man lässt erkalten, filtrirt in einen Setzkolben ab, süsst das Filter aus (das Filter selbst mit Inhalt wird nebst dem Rückstande im Seihetuche einstweilen bei Seite gestellt, da möglicher Weise später noch eine Untersuchung als nothwendig sich herausstellen könnte), bis das Abfliessende nicht mehr sauer reagirt, und verwendet nöthigenfalls einen bestimmten Theil von dem sauren Filtrate zur Prüfung im Marsh'schen Apparate.

dann in Schwefelarsen.

Der Kolben, worin der übrige Theil des sauren Filtrats zurückgeblieben, wird mit dem Inhalte bis nahe zum Sieden des Inhalts erwärmt, darauf mit heissem Wasser umgeben, $^1/_2$ Stunde bis 1 Stunde hindurch Schwefelwasserstoffgas langsam einströmen und unter fortdauerndem Zuströmen des Gases erkalten gelassen. Man verschliesst hierauf den Kolben und stellt denselben durch 12 Stunden und länger bei Seite. Hat sich nach Verlauf dieser Zeit ein Niederschlag am Boden angesammelt, so giesst man die überstehende Flüssigkeit soweit wie thunlich ab, sammelt den Bodensatz in einem kleinen Filter und süsst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, bis das Abfliessende nicht mehr sauer reagirt (vorsichtshalber kann die abgegossene Flüssigkeit nebst Aussüsswasser nochmals in ähnlicher Weise mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängert und das Gefäss dann verschlossen an einem mässig warmen Ort bei Seite gestellt werden). Nachdem das Filter mit einem Glasstabe durchstochen worden, wird dessen Inhalt mittelst der Spritzflasche in ein Setzkölbchen sorgfältig eingespült, dann ein wenig reine Aetzkali- oder Aetznatronlösung hinzugegeben und in diese alkalische Mischung Schwefelwasserstoffgas bis zur völligen Sättigung einströmen gelassen, wodurch Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelzinn, wenn das eine oder das andere vorhanden, in Lösung übergeführt werden; Kupfer, Blei, Wismuth, Quecksilber u. s. w. dagegen, wenn das eine oder das andere in dem durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlage sich vorfand, bleiben als Schwefelverbindung ungelöst zurück. Man giesst die alkalische Mischung auf ein Filter, lässt in einen kleinen Setzkolben abfliessen und süsst das Filter nebst Inhalt (α), wenn solcher vorhanden, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, bis das Abfliessende auf Curcumapapier nicht mehr reagirt. Das alkalische Filtrat im Kölbchen wird mit officineller reiner Salzsäure angesäuert

und der entstehende Niederschlag absetzen gelassen. Erscheint letzterer rein weiss, so besteht derselbe nur aus Schwefel; ein gelber Niederschlag kann Schwefelarsen oder Schwefelzinn, ein orangefarbener Schwefelantimon sein. Derselbe kann aber auch eine schmutzig braune Farbe haben in Folge beigemengter organischer Substanz, und möglicher Weise auch nur aus solcher mit eingemengtem Schwefel bestehen. Man giesst nach einiger Zeit die klare Flüssigkeit ab, giebt schwefelwasserstoffhaltiges Wasser auf, lässt wiederum absetzen, giesst ab und wiederholt diese Operation noch einige Male. Man übergiesst hierauf den in solcher Weise wohl ausgesüssten Niederschlag mit officineller Lösung von kohlensaurem Ammon, verschliesst den Kolben, digerirt unter zuweiligem Umschütteln durch 15—20 Minuten in gelinder Wärme, filtrirt ab, süsst das Filter 1—2 Mal aus und lässt das Filtrat in einem Porcellanschälchen bei der Temperatur des kochenden Wassers abdunsten. In dem trockenen Rückstande, wenn ein solcher verblieben, ist das Schwefelarsen enthalten, wenn es vorhanden war. Man mischt nachhin die 4 bis 5fache Menge von dem Gemische aus 2 salpetersaurem und 1 wasserleerem kohlensaurem Natron hinzu, trocknet scharf aus und trägt das noch heisse Gemenge portionenweise in einen bis zum Glühen erhitzten Porcellantiegel ein, oder, wenn es nur wenig beträgt, man erhitzt es unmittelbar in dem Schälchen selbst allmälig bis zum Glühen. Mit dem erkalteten Glührückstande verfährt man in der in § 57, S. 117 angegebenen Weise weiter, oder man nimmt denselben nach dem Erkalten mit etwas von einer verdünnten Salmiaklösung auf, filtrirt, wenn nöthig, spült Schaale und Filter mit wenigem Wasser nach, versetzt das Filtrat mit ammoniakalischer Bittersalzlösung und stellt das Gemisch durch 12 Stunden bei Seite. Nach Verlauf dieser Zeit wird der etwaige Niederschlag, welcher unter diesen Verhältnissen kaum etwas anderes als arsensaure Ammon-Magnesia sein kann, in einem tarirten Filter gesammelt, mit ammoniakalischem Wasser ausgesüsst und damit weiter, wie in § 49. 2 angegeben, verfahren. — Oder man behandelt unmittelbar den missfarbigen Niederschlag in einem kleinen Destillirapparate mit reiner Salzsäure und einer geringen Zugabe von sublimirtem Eisenchlorid in der S. 84 angegebenen Weise.

Hat sich kein Arsen ergeben, weder bei der Marsh'schen Probe noch bei der einen oder der andern der so eben beschriebenen Prüfungen, so muss zunächst der von der kohlensauren Ammonflüssigkeit nicht aufgenommene Antheil des Niederschlags, wenn nämlich ein solcher Rest verblieben, einer weitern Prüfung auf Schwefelantimon und Schwefelzinn unterworfen werden. (vgl. § 62. 4a).

Nachweis von Schwefelarsen nach Meyer.

§ 59. Eine andere ebenfalls sehr sichere Methode, den durch Salzsäure in dem alkalischen Auszuge des durch Schwefelwasserstoff in der sauren Flüssigkeit erzeugten Niederschlages (worin, wie schon erwähnt, Schwefelarsen oder Schwefelantimon oder Schwefelzinn enthalten sein kann) zu prüfen, ist von C. Meyer angegeben (Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 66, S. 237) und besteht wesentlich in folgendem. Der ausgesüsste Niederschlag wird aus dem durchstochenen Filter mittelst der Spritzflasche in ein Porcellanschälchen sorgfältig eingespült, darin im Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand mit starker reiner Salpetersäure übergossen, letztere in der Wärme darüber abgedunstet und diese Operationen (Uebergiessen mit starker reiner Salpetersäure und Abdunsten) nochmals wiederholt, bis der Rückstand rein gelblich erscheint. Der gelbliche Rückstand wird mit einer Auflösung

von kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt, von Neuem eingetrocknet, darauf mit etwa gleichviel oder etwas mehr von der Mischung aus salpetersaurem und wasserleerem kohlensaurem Natron abgerieben, das Gemenge scharf getrocknet und in einem Porcellantiegel (ist der Betrag des Gemenges nur gering, so kann die Schmelzung auch in dem Schälchen selbst geschehen) über der Weingeist- oder Gaslampe allmälig bis zum Schmelzen erhitzt. Die erkaltete Masse wird dann unter gelindem Erwärmen mit Wasser aufgenommen. War in dem Niederschlage Schwefelarsen allein enthalten gewesen, so wird in letzter Instanz eine klare Lösung erhalten; bei Vorhandensein von Schwefelantimon oder Schwefelzinn dagegen ist die Lösung trübe. In letzterem Falle wird die Flüssigkeit filtrirt und Filter nebst Inhalt (β) mit Wasser ausgesüsst. In dem Filtrate ist das Arsen, wenn es vorhanden war, als arsensaures Natron enthalten, daneben aber auch kohlensaures, salpetrig- und salpetersaures Salz. Zur Austreibung dieser letztern Säuren wird zu der Flüssigkeit eine angemessene Menge dreifach gewässerter reiner Schwefelsäure (d. h. nachher noch einmal soviel als zur Neutralisation des in Form von kohlensaurem und salpetersaurem Natron aufgewendeten Natrons erforderlich) behutsam zugesetzt, die saure Mischung in einem Platin- oder Porcellanschälchen mit echter Porcellanglasur zur Trockene verdunstet und zuletzt bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Nach dem Erkalten nimmt man die Masse mit Wasser auf, fügt etwas schwefeligsaures Natron hinzu, um die Arsensäure zu arseniger Säure zu reduciren, treibt durch Erwärmen die überschüssige schwefelige Säure vollständig aus, nimmt mit wenig Wasser auf, giesst oder filtrirt in ein Setzkölbchen über und versetzt dann mit gutem Schwefelwasserstoffwasser — vorhandenes Arsen scheidet sich nun als gelbes Schwefelarsen aus, dessen Identität in mehr erwähnter Weise (vgl. S. 85) constatirt werden kann. — Oder man nimmt den nach Austreibung der schwefeligen Säure verbliebenen schwefelsauren Rückstand mit offic. reiner Salzsäure auf, destillirt ab (vgl. S. 89, Fig. 26) und prüft das Destillat mit gutem Schwefelwasserstoffwasser. — Man kann auch die Behandlung mit schwefeliger Säure unterlassen und die salpetersäurefreie schwefelsaure Flüssigkeit unmittelbar in einen in Thätigkeit befindlichen Marsh'schen Apparat eintragen. — Oder endlich man umgeht auch die Behandlung mit Schwefelsäure und giebt zu der vorgängig mit etwas Chlorammonium versetzten und dann klar filtrirten Lösung der Schmelze ammoniakalische Bittersalzlösung zu. Vorhandene Arsensäure wird allmälig als arsensaure Ammon-Magnesia abgeschieden, welche nun einer weitern speciellen Prüfung unterliegt.

Nachweis von Antimon und Zinn.

Der oben mit (β) bezeichnete vom Wasser nicht aufgenommene Antheil der Schmelze, wenn ein solcher vorliegt, worin antimonsaures Natron oder Zinnoxyd enthalten sein kann, wird aus dem Filter in einen kleinen Porcellantiegel übergetragen, darin zunächst stark erhitzt, darauf nach Hinzugeben einiger Stückchen Cyankaliums die Hitze bis zum Schmelzen des letztern gesteigert, wodurch die Metallverbindung reducirt wird. Man lässt erkalten, bringt den Tiegel in ein kleines Becherglas, worin soviel Wasser enthalten, dass der Tiegel darin ganz untertaucht und stürzt letztern dann behutsam um, so dass dessen Inneres ganz mit Wasser angefüllt bleibt. Nach einigen Stunden wird der Tiegel herausgenommen, die Salzmasse hat sich in Wasser gelöst, das reducirte Metall ist theils am Boden abgelagert, theils hängt es noch fest an dem Tiegel, muss daher mit dem Messer behutsam losgemacht werden. Man giesst die wässerige Flüssigkeit ab, wäscht den metallischen Absatz wiederholt aus und stellt dann dessen Identität fest, am besten durch Erwärmen mit offic. reiner

Salzsäure in Berührung mit Platin (vgl. § 98), wodurch Zinn, nicht aber Antimon gelöst wird. Hat eine Lösung statt gefunden, so prüft man diese in kleinen Antheilen mit Schwefelwasserstoffwasser und Quecksilberchloridlösung (vgl. a. a. O.) Ist das Metall nicht gelöst worden, so kann es nur Antimon sein. Man wiederholt (nach Entfernung des Platins) die Behandlung mit Salzsäure unter Zutröpfeln von Salpetersäure und prüft, nachdem alle überschüssige Salpetersäure ausgetrieben, die gewonnene Lösung in einzelnen Portionen mit Schwefelwasserstoffwasser und mit reinem Zink im Platinschälchen (vgl. § 62. 4 und 3).

Sind alle vorhergehenden Prüfungen ohne Resultat geblieben, so erübrigt es noch, den Antheil des durch Schwefelwasserstoff in der sauren Lösung erzeugten Niederschlags, welcher von der alkalischen Sulfhydratlösung nicht aufgenommen worden, einer weitern Prüfung zu unterwerfen. Dieser ungelöste Antheil des Niederschlages kann, wie schon erwähnt, Schwefelquecksilber oder Schwefelkupfer oder Schwefelblei oder endlich Schwefelwismuth enthalten. Dessen nähere Prüfung wird nach der in § 56. b. S. 116 beschriebenen Weise vorgenommen.

C. Behandlung mit Salpetersäure nach Wöhler.

Prüfung durch Ueberführung in Arsensäure nach Wöhler.

§ 60. Die fraglichen organischen Stoffe, gleichviel ob fest oder mehr oder weniger dickflüssig oder breiig, werden in einer geräumigen Schaale mit echter Porcellanglasur mit der 3—4fachen Menge officineller reiner Salpetersäure (spec. Gew. 1,18) übergossen. Walten in der Substanz die festen Theile vor, so wird die Salpetersäure mit gleichviel destillirtem Wasser verdünnt, walten dagegen die flüssigen vor, so wird die Salpetersäure unverdünnt angewandt. Das Gemisch wird im Sandbade unter zuweiligem Umrühren mit einem Porcellanspatel so lang erwärmt, bis alle festen Theile zerstört und fast gelöst sind. Man lässt erkalten, damit etwa vorhandenes unzerstörtes Fett erstarre, und giesst dann auf ein zuvor benässtes Seihetuch aus gebleichter Leinwand, welches man nach Abfluss des Flüssigen noch wiederholt mit reinem Wasser aussüsst. Die durchgeseihete Flüssigkeit wird in dieselbe Schaale zurückgegeben, dazu von einer abgewogenen Menge einer Lösung von reinem kohlensaurem Kali von bekanntem Salzgehalte behutsam bis zum Vorwalten des Alkalis hinzugefügt, wobei man schliesslich die Menge des verbrauchten Alkalis notirt, und endlich, wenn nöthig, noch soviel von einer abgewogenen Menge reinen saltpetersauren Kalis hinzugemischt, als zur vollständigen Verbrennung alles Organischen erforderlich. Um aber dieses zu ermitteln, dampft man vor dem Zusatze von Salpeter und ebenso, wenn ein solcher Zusatz sich als nöthig erwiese, nach jedem Zusatze desselben eine geringe Menge von dem Gemische in einem dünnen Porcellanschälchen bis zur Trockene ein und erhitzt allmälig bis zum Glühen. Erscheint der Rückstand schwarz und ist folglich noch kohlehaltig, so ist ein Zusatz von Salpeter nothwendig, und dieser Zusatz muss wiederholt werden, bis bei wiederholter Prüfung der Rückstand rein weiss erscheint. Schliesslich notirt man ebenfalls, wie viel Salpeter im Ganzen verbraucht worden. Die gesammte Mischung wird nun abgedunstet, scharf eingetrocknet und die trockene Masse portionenweis und vorsichtig in einen in einem Windofen zwischen Kohlen bis zum Glühen erhitzten neuen Chamottetiegel von angemessenem räumlichem Inhalt eingetragen. Die feurigflüssige Masse wird in einen eisernen Mörser ausgegossen, nach dem Erkalten in dieselbe, aber zuvor gereinigte, Porcellanschaale zurückgebracht, mit Wasser aufgenommen und etwas mehr

reine Schwefelsäure behutsam hinzugegeben, als erforderlich, um alles Kali des aufgewandten kohlensauren und salpetersauren Kalis in neutrales schwefelsaures Salz überzuführen.

Die Menge des aufgewandten kohlensauren Kalis durch 1,4 getheilt, ergiebt die diesem entsprechende nöthige Menge reiner concentrirter Schwefelsäure, die Menge des aufgewandten salpetersauren Kalis durch 2 getheilt, ergiebt auch die diesem entsprechende Menge Schwefelsäure, und die Summe beider die ganze Menge der aufzuwendenden Schwefelsäure, welche man jedoch am zweckmässigsten um 1/4 oder etwas darüber vergrössert und vor dem Zusatze zu der alkalischen Flüssigkeit mit gleichviel Wasser verdünnt.

Der entstandene Salzbrei wird vorsichtig bis zur Austreibung aller salpetrigen und aller Salpetersäure erhitzt und, sobald diese erreicht ist (um diesen Zeitpunkt zu erkennen, nimmt man mittels eines vorher etwas erwärmten Glasstabes etwas von der Salzmasse heraus, zerrührt es in etwas von einer gesättigten Eisenvitriollösung und lässt in diese Mischung langsam reine concentrirte Schwefelsäure einfliessen — es darf keine dunkele Färbung eintreten), erkalten gelassen. Die erkaltete Salzmasse wird mit kaltem Wasser angerührt und die Flüssigkeit von der grossen Menge abgeschiedenen schwefelsauren Kalis mittelst eines cylindrischen Verdrängungstrichters, dessen Abflussöffnung durch etwas Asbest oder Schiessbaumwolle lose verschlossen ist, getrennt. Der Rückstand im Trichter nach Abfluss der Flüssigkeit wird einige Male durch Aufgiessen von etwas kaltem Wasser gewaschen, die gesammte Flüssigkeit, wenn nöthig, filtrirt und in das Filtrat (wovon übrigens auch ein aliquoter Theil zur Vornahme der M a r s h'schen Prüfung verwandt werden kann), während man es im Wasserbade bei einer Temperatur zwischen 60 und 70 °C. erwärmt erhält, Schwefelwasserstoffgas langsam einströmen gelassen. Nachdem das Einströmen unter solchen Verhältnissen eine halbe Stunde angedauert, lässt man unter fortdauerndem Einströmen des Gases erkalten und stellt schliesslich das Gefäss (Setzkolben) verschlossen 12 bis 24 Stunden bei Seite (bequemer ist es allerdings, der sauren schwefelsauren Flüssigkeit zunächst etwas schwefeligsaures Natrum zuzugeben, dieselbe hierauf bis zum Verschwinden allen Geruchs nach schwefeliger Säure zu erwärmen und nun erst die Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas ohne weitere äussere Erwärmung vorzunehmen). Wenn nach Verlauf der bemerkten Zeit ein gelber oder orange Niederschlag sich gebildet, giesst man die überstehende Flüssigkeit behutsam davon ab, sammelt den Niederschlag in einem kleinen Filter, süsst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, durchstieht denn das Filter mit einem Glasstabe und spült den Inhalt mittels der Spritzflasche in ein kleines Porcellanschälchen ein. Man lässt eintrocknen und behandelt den Rückstand zunächst mit starker Salpetersäure u. s. w., wie in § 59. S. 120 näher angegeben.

Wenn der durch Schwefelwasserstoff in der schwefelsauren Flüssigkeit erzeugte Niederschlag mehr oder weniger dunkelfarbig (braun oder schwarz) erscheint, so muss der Behandlung mit Salpetersäure u. s. w. die Behandlung mit Alkalisulfhydrat vorangehen. Zu diesem Zwecke wird der mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser wohl ausgesüsste Niederschlag aus dem durchstochenen Filter mittelst der Spritzflasche in ein Kölbchen zurückgebracht, absetzen gelassen, die überstehende Flüssigkeit soweit wie thunlich abgegossen und zu dem Reste im Kölbchen Natriumsulfhydratlösung bis zur stark alkalischen Reaction gegeben (in Ermangelung des genannten Reagens

kann auch Aetznatronlösung hinzugetröpfelt und nachträglich Schwefelwasserstoffgas in die alkalische Mischung bis zur Sättigung eingeleitet werden). Nach kurzer Digestion wird das Gemisch von Neuem auf ein Filter gegeben, das Filter mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgesüsst und das gesammte Filtrat nun mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Erscheint die hierdurch verursachte Trübung rein weiss, so ist weder Arsen, noch Antimon, noch Zinn vorhanden; entsteht aber ein mehr oder weniger gelber oder orange Niederschlag, so unterliegt derselbe einer weitern Prüfung in der vorerwähnten Weise.

Prüfung auf anderweitige Metalle.

Ist beim Abfiltriren der alkalischen Flüssigkeit ein schwarzer Rückstand verblieben, so kann unter den obwaltenden Verhältnissen Schwefelkupfer oder Schwefelwismuth oder Schwefelsilber darin enthalten sein. Um dies zu ermitteln, wird der erwähnte Rückstand aus dem durchstochenen Filter mittelst der Spritzflasche in ein Schälchen gespült, darin eingetrocknet, auf den Rückstand officinelle reine Salpetersäure gegeben, diese darüber auf dem Wasserbade abgedunstet und schliesslich Salmiakgeist zugefügt — bei Anwesenheit von Kupfer erscheint die ammoniakalische Mischung blau gefärbt. Ist letzteres nun nicht der Fall, Kupfer folglich nicht vorhanden, so kann der dunkelfarbige Niederschlag kaum etwas anderes als Schwefelwismuth gewesen sein und die ammoniakalische Mischung erscheint in solchem Falle weiss getrübt (vgl. § 75). Findet aber auch dieses nicht statt und giebt die ungebläuete und ungetrübte ammoniakalische Lösung beim Eintröpfeln in verdünnte Salzsäure einen käsigen weissen Niederschlag, so weisen solche Erscheinungen auf die Anwesenheit von Silber hin (vgl. § 94).

Es ist im Vorhergehenden des Quecksilbers und des Bleies keine Erwähnung geschehen. Von ersterem kann aber, auch wenn das Prüfungsobject ursprünglich solches enthielt, in der feurigflüssig gewesenen Masse nichts verblieben sein. Blei, wenn solches vorhanden war, ist als schwefelsaures Bleioxyd in dem ungelöst gebliebenen Theile des schwefelsauren Salzbreies zurückgeblieben und kann, wenn erforderlich, darin aufgesucht werden (vgl. § 72).

Haben aber alle beschriebenen Prüfungen keinen Erfolg gehabt, so erübrigt es noch, die mit Schwefelwasserstoff behandelte schwefelsaure Flüssigkeit auf Zinkgehalt zu untersuchen (vgl. § 83).

2. Spiessglanzgifte.

Antimonmetall.

§ 61. Das Spiessglanz- oder Antimonmetall selbst ist leicht erkenntlich an dem äussern Ansehen und dem Verhalten beim Erhitzen einer kleinen Probe auf der Kohle vor dem Löthrohre. Es hat eine zinnweise Farbe mit einem Stich ins bläuliche, starken Glanz auf dem frischen Bruche, ein ausgezeichnet strahlig-blättriges Gefüge und lässt sich leicht zu einem schwärzlich grauen Pulver zerreiben. Auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, schmilzt es leicht, kommt ins Glühen, oxydirt sich und giebt einen weissen Rauch, welcher sich zum Theil um die Probe herum auf die Kohle niederschlägt. Auch nachdem man mit dem Blasen aufgehört, glüht und raucht die flüssige Metallkugel noch eine Zeit lang fort, bis sie ganz von einem Netze von feinen silberglänzenden Nadeln von antimoniger Säure (gegenwärtig gleichbedeutend mit Antimonoxyd) umhüllt ist. Ist das Antimonmetall arsenhaltig, wie nicht selten der Fall, so wird bei dem eben beschriebenen Versuche sehr deutlich ein knoblauchartiger Geruch wahrgenommen, welcher sich bei arsenfreiem Antimon niemals zeigt*). Im fein zertheilten Zustande mit offic. reiner Salpetersäure erwärmt, wird Antimon allmälig zu antimoniger Säure, theilweise auch zu Antimonsäure oxydirt, aber nicht gelöst. — Chlorwasserstoffsäure wirkt auch in der Wärme auf fein zertheiltes Antimon

nicht ein; wird aber Salpetersäure tropfenweise hinzugegeben, so geht es rasch und unter Aufbrausen als Chlorantimon in Lösung über, welche letztere beim Eintröpfeln in reines Wasser eine milchigweisse, in Schwefelwasserstoffwasser eine orangegelbe Trübung veranlasst. — Mit Blei und Zinn schmilzt Antimon leicht zusammen und ertheilt diesen an und für sich weichen Metallen eine grössere Härte und Widerstandsfähigkeit gegen äussere mechanische Einflüsse. Das Schriftgiessermetall ist eine Legirung aus Antimon und Blei (1 : 4 vgl. § 68), das sogenannte Britaniametall besteht wesentlich aus Antimon und Zinn (1 : 10) und wird häufig zur Anfertigung von Löffeln, Zuckerdosen, Kaffee- und Theegeschirr, Leuchtern u. s. w. verwendet (vgl. § 98).

*) Auf nassem Wege erkennt man die Gegenwart von Arsen im Antimon am unzweideutigsten nach dem Verfahren von Bettendorf folgendermaassen: Man übergiesst einige Gramme von dem sehr fein zerriebenen Metall in einer kleinen Platinschaale oder Tiegel oder in deren Ermangelung in einer kleinen Porcellanschaale mit echter Porcellanglasur mit dem mehrfachen Gewichte reiner conc. Schwefelsäure und erhitzt über der Weingeistlampe an einem passenden Orte, bis alles in eine fast trockene weisse Masse verwandelt ist. Von dieser Masse giebt man etwas in einen Reagircylinder, übergiesst mit so viel starker reiner Salzsäure, als grade erforderlich, um unter Beihülfe von Wärme, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, erstere ganz oder doch zum grössten Theile zu lösen, lässt dann in letzterem Falle absetzen, giesst in einen andern Cylinder über, giebt ein gleiches Volum oder darüber von einer gesättigten Lösung von Zinnchlorür in starker Salzsäure hinzu, schüttelt, senkt den Cylinder in heisses Wasser und lässt eine Zeit lang darin verharren — bei Abwesenheit von Arsen bleibt die Mischung klar und farblos, gegenfalls entsteht eine gelbliche, dann bräunliche Trübung und allmälig ein dunkler Niederschlag (vgl. ausserdem S. 88).

An und für sich ist Antimonmetall nicht giftig, bei gleichzeitiger Berührung mit Luft und sauren Flüssigkeiten tritt aber an den Berührungsstellen Oxydation ein, in Folge dessen Antimonoxyd in die Flüssigkeit übergeht und dieser drastische Wirkungen ertheilt (hierauf begründete sich die Wirksamkeit der früher üblichen *Pocula vomitoria* und *Pilulae sempiternae*), wie denn überhaupt von allen in der Medicin und den Gewerben benutzten Antimonialmitteln nur diejenigen als eigentliche Gifte bezeichnet werden können, welche Antimonoxyd (antimonige Säure) in einer sowohl in schwachen Säuren als auch in schwachen alkalischen Flüssigkeiten löslichen Form enthalten. — Es gehören dahin:

Giftige Antimonpräparate.

1) Das reine Antimonoxyd oder die antimonige Säure (*Stibium oxydatum Ph. Bor, Acidum stibiosum, Flores Antimonii argentei Antiq.*). Es wird künstlich erzeugt, kommt aber auch natürlich vor (Weissspiessglanzerz) und stellt, auf nassem Wege bereitet, ein schweres weisses Pulver dar, wovon eine kleine Probe in einem schmalen Reagircylinder über der Weingeistflamme erhitzt leicht zu einer gelblichen Flüssigkeit schmilzt, in stärkerer Hitze sublimirt und im Uebrigen wie in § 62 angegeben sich verhält.

2) Das sogenannte Algarottpulver (*Pulvis Algarotti, Pulvis angelicus s. anglicus, Mercurius vitae*), welches bei der Zersetzung von flüssigem antimonigem Chlorid (*Stibium chloratum solutum*) durch Wasser entsteht und wesentlich aus Antimonoxyd mit einem Rückhalte von antimonigem Chlorid besteht. Beim Erhitzen einer kleinen Probe in einem schmalen Reagircylinder verhält es sich dem Vorhergehenden ähnlich, veranlasst aber beim Digeriren mit einer wässerigen Lösung von reinem

kohlensaurem Natron die Bildung von etwas Chlornatrium, daher die abfiltrirte alkalische Flüssigkeit nach geschehener Ansäuerung mit reiner Salpetersäure durch Höllensteinlösung eine käsige weisse Fällung erleidet.

3) Die Spiessglanzasche *(Cinis antimonii)*, im Wesentlichen zwar aus antimonsaurem Antimonoxyd bestehend, welches in dieser Verbindung in schwachen Säuren nicht löslich ist, daher auch nicht brechenerregend wirkt, doch nicht selten auch freies Antimonoxyd enthält. Es entsteht beim Rösten des Schwefelantimons an der Luft. — Das als Farbenmaterial zum Ersatze des Bleiweisses empfohlene Antimonweiss und das Cervantit der Mineralogen sind ähnliche Verbindungen.

4) Das Spiessglanzglas *(Vitrum antimonii)*, ein zusammengeschmolzenes Gemeng aus Antimonoxyd und wenig Schwefelantimon, wirkt heftig brechenerregend. Es wird gewonnen durch Zusammenschmelzen des vorhergehenden Präparats mit Schwefelantimon, wobei durch letzteres die Antimonsäure des ersteren zu Antimonoxyd reducirt wird Die Farbe ist, je nach dem Gehalt an Schwefelantimon, gelb bis tief hyacinthroth.

5) Die Spiessglanzleber *(Hepar antimonii)*, ein Gemenge aus antimonigsaurem Kali und antimonschwefeligem Schwefelkalium, durch Zusammenschmelzen von Schwefelantimon mit kohlensaurem Kali gewonnen.

6) Der Spiessglanzsafran *(Crocus antimonii s. metallorum. Stibium oxydatum fuscum* der ältern Pharmakopöen), im Wesentlichen aus Antimonoxyd und Schwefelantimon bestehend, und beim Auskochen des vorhergehenden Präparats mit Wasser als Rückstand verbleibend. Eine ähnliche Verbindung kommt auch natürlich vor und wird von den Mineralogen Rothspiessglanzerz, auch Antimonblende genannt.

7) der sogenannte Brechweinstein oder das weinsaure Antimonoxyd-Kali *(Tartarus emeticus s. stibiatus, Stibio-Kali tartaricum)*, das in medicinischer Beziehung wichtigste Antimonpräparat, aus weinsaurem Antimonoxyd und weinsaurem Kali nebst Krystallwasser betsehend. Es bildet farblose durchscheinende Krystalle, welche zuweilen matt und porcellanartig erscheinen, kommt aber mehrentheils als weisses krystallinisches Pulver vor, schmeckt widerlich süsslich metallisch und wirkt auch in sehr kleiner Dose heftig brechenerregend. Wird etwas von dem Pulver im eisernen Löffelchen oder in einem trockenen Reagircylinder über der Weingeistlampe erhitzt, so wird es unter Auftreten von sauer reagirenden empyreumatischen Dämpfen in eine schwarze Masse verwandelt, welche befeuchtetes Curcumapapier stark bräunt, und nachträglich auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt Metallkörner giebt, welche glühend einen weissen Rauch ausstossen (wobei nur bei vorhandener arseniger Säure ein knoblauchartiger Geruch wahrgenommen wird*) und erkaltet sich spröde zeigen. Der Brechweinstein ist in kaltem Wasser ziemlich reichlich (1 : 15) löslich, die Lösung röthet Lackmuspapier und zeigt Reagentien gegenüber das im folgenden § 62 näher beschriebene charakteristische Verhalten.

*) Auf nassem Wege wird ein etwaiger Gehalt des Brechweinsteins an Arsen am raschesten nach dem Verfahren von A. Bettendorf ermittelt. Man giebt zu diesem Zweck nahehin 0,5 Gramm von dem pulverigen Präparate in einen etwas weiten Reagircylinder, übergiesst zunächst mit 2—3 C. C. offic. reiner Salzsäure, schüttelt unter gelinder Erwärmung, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, giebt dann ein gleiches Volum oder etwas mehr von einer übersauren Zinnchlorürlösung (vgl. S. 88) und ebensoviel dreifach-

gewässerter reiner Schwefelsäure hinzu, schüttelt und senkt abermals den Cylinder in heisses Wasser — bei Abwesenheit von Arsen bleibt die Mischung farblos und ungetrübt, gegenfalls tritt allmälig braune bis schwarze Trübung ein (vgl. S. 125 und ausserdem Handb. der angew. pharm. u. technisch-chemischen Analyse. 1871. S. 315).

Verhalten der genannten Antimonpräparate beim Erhitzen auf der Kohle und

§ 62. Alle im vorhergehenden § genannte Antimonialpräparate schmelzen, wenn eine Probe davon auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt wird, mehr oder weniger leicht und geben einen weissen Rauch; mit einem Zusatze von schwarzem Flusse (verkohlter Weinstein) erhitzt, geben sie Metallkügelchen, welche dann für sich erhitzt das oben S. 124 beschriebene Verhalten des metallischen Antimons zeigen. Der Brechweinstein giebt auch ohne Zusatz von schwarzem Fluss Metallkugeln, doch ist es, wegen dessen ausserordentlicher Zerstiebbarkeit, nicht rathsam, die Erhitzung auf der Kohle unmittelbar vorzunehmen, sondern wie oben unter 7 angegeben, zu verfahren. — Sie sind, mit Ausnahme des Brechweinsteins, in Wasser nicht löslich, treten aber, wenn sie mit einer wässerigen Lösung von Weinsäure warm digerirt werden, Antimonoxyd an diese ab. Die abfiltrirte farblose Flüssigkeit zeigt nun in Folge dessen gegen die nachbenannten Reagentien ein gleiches Verhalten wie die wässerige Lösung des Brechweinsteins, nämlich:

gegen Reagentien.

1) Aetzkaliflüssigkeit bringt eine weisse Trübung hervor, welche bei weiterem Zutröpfeln des Reagens wieder verschwindet, und fügt man nun von einer verdünnten Höllensteinlösung hinzu, so entsteht ein tief schwarzer Niederschlag von Silberoxydul, das in Salmiakgeist nicht löslich ist. — Goldchloridlösung der alkalischen Mischung zugetröpfelt, veranlasst ebenfalls einen schwarzen Niederschlag, der sich beim Erwärmen des Gemisches nicht verändert. — Schwefelwasserstoff lässt die alkalische Flüssigkeit ungetrübt (vorausgesetzt die Abwesenheit von Kupfer, Blei und Zink).

2) Chlorwasserstoffsäure und Kupferblech. Wird in einen Reagircylinder etwas weniges von der weinsauren Antimonoxydlösung gegeben, diese dann noch mit Wasser verdünnt, darauf nahehin ein doppeltes Volum offic. reiner Salzsäure hinzugemischt, ein Streifen blanken Kupferblechs in die saure Mischung gesenkt, so dass letztere jenes etwas überragt, der Cylinder nun in siedendes Wasser gesenkt und längere Zeit darin verharren gelassen, so überzieht sich der Kupferstreifen allmälig mit Antimonkupfer. Dieser Ueberzug erscheint schwärzlich grau mit einem Stich in violett. Wird nach einiger Zeit der Blechstreifen herausgenommen, mit Wasser abgespült, in einen andern Cylinder mit einer Lösung von Chlornatron *) übergossen, der noch einige Tropfen Aetznatronlösung zugefügt worden, und das Ganze dann im Wasserbade erwärmt, bis alle Gasentwickelung aufgehört, so ist der Ueberzug unverändert geblieben und nichts davon in die Flüssigkeit übergegangen (Unterschied vom arsenikalischen Beschlage, dessen Arsen als Arsensäure in die alkalische Lösung übergeht). Das Kupferblech selbst wird beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure nicht blank, doch trennt sich bei längerem Digeriren mit officineller reiner Salzsäure im Wasserbade der Ueberzug theilweise in Flimmern ab, welche

---

*) Guter Chlorkalk wird mit dem 10fachen Gewichte Wasser sorgfältig zerrührt, die Mischung in einen Setzkolben gegeben, absetzen gelassen, die Flüssigkeit klar abgegossen, mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron ausgefällt, abermals absetzen gelassen, abgegossen und bei Ausschluss des Lichts zum Gebrauche aufbewahrt.

durch Salzsäure mit einem Zusatze von wenig chlorsaurem Kali zu einer antimon- und kupferhaltigen Flüssigkeit gelöst werden. Die Lösung wird durch Wasser weiss getrübt, durch Salmiakgeist gebläuet.

Anstatt eines Streifens Kupferblechs kann auch mit Vortheil ein Streifen überkupferten Platinblechs (vgl. S. 87) benutzt werden. Wird dann das beschlagene Blech in einem kleinen Destillirkolben (vgl. S. 45 Fig. 9) mit einer Mischung aus nahehin gleichen Volumen einer gesättigten Kupfervitriollösung in offic. reiner Salzsäure und dreifach gewässerter Schwefelsäure übergossen, hiervon in der a. a. O. beschriebenen Weise ein Theil abdestillirt, und von dem Destillate zunächst ein weniges mit dem gleichen Volum dreifach gewässerter Schwefelsäure, darauf mit einem Uebermaass übersaurer Zinnchlorürlösung versetzt und der Cylinder in heisses Wasser getaucht, so zeigt sich auch nach längerer Zeit keine Reaction (Abwesenheit von Arsen); wird nun der übrige grössere Antheil von dem Destillate mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers vermischt, so färbt sich das Gemisch orange und allmälig sammelt sich orangegelbes Schwefelantimon am Boden. Wird der Rückstand im Kölbchen nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, so erscheint das Platin vollkommen silberweiss, und am Boden sammelt sich ein weisser Niederschlag von Kupferchlorür.

3. Chlorwasserstoffsäure, Zink und Platin. Chlorwasserstoffsäure in eine Lösung von Brechweinstein oder überhaupt in eine weinsaure Lösung von Antimonoxyd getröpfelt, veranlasst darin keine oder nur eine vorübergehende Trübung. Wird ein Streifen Zinkblechs in die salzsäurehaltige Lösung gesenkt, so scheidet sich metallisches Antimon als schwarzes Pulver aus, welches von Salzsäure auch in der Wärme nicht aufgenommen wird (gleichzeitig wird aber auch antimonwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas entwickelt (vgl. unter 5).

(Eine gleichbeschaffene Zinnlösung giebt unter gleichen Verhältnissen einen weissgrauen schwammigen Niederschlag von metallischem Zinn, welches bei nachheriger Behandlung mit Salzsäure in der Wärme zu Zinnchlorür sich löst, dessen Lösung durch Schwefelwasserstoffwasser tief kaffeebraun gefällt wird und in Aetzsublimatlösung einen weissen Niederschlag veranlasst. Das gleichzeitig auftretende Wasserstoffgas ist zinnfrei.)

Wird in obigem Versuch anstatt des einfachen Zinkstreifens ein solcher genommen, welchen man vorher mit einem dünnen Platinblech umhüllt hat, so lagert sich das reducirte Antimon auf das Platin ab und bildet darauf einen festhaftenden braunen, braunschwarzen bis schwarzen (je nach der vorhandenen Menge) Ueberzug, der durch Salzsäure nicht hinweggenommen wird *(Fresenius)*, wohl aber wenn man das Platin mit etwas von einer verdünnten Jod-Jodkaliumlösung (1 Jod, 2 Jodkalium und 100 Wasser) erwärmt. Letztere Lösung wird nun, nachdem das überschüssige Jod abgedunstet ist, durch Schwefelwasserstoffwasser orangegelb gefällt. — Wird in der oben beschriebenen Weise das beschlagene Platin mit salzsaurer Kupfervitriollösung behandelt, so geht das Antimon auch hier in das Destillat über und kann durch Schwefelwasserstoffwasser darin nachgewiesen werden.

(Zinnlösung verhält sich unter gleichen Verhältnissen ähnlich; der Ueberzug auf dem Platin ist aber nicht braun oder schwarz, sondern mattgrau, haftet wenig fest und wird durch Salzsäure beim Erwärmen leicht hinweggenommen. Die Lösung verhält sich gegen Schwefelwasserstoff- und Aetzsublimatlösung wie

oben angegeben. — Aus einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von arseniger Säure schlägt sich kein Arsen auf das Platin nieder, wenn dieses mit Zink in Berührung hineingelegt wird, sondern es legt sich das Arsen entweder fest an das Zink an oder es schwimmt als schwarze Flocken in der Flüssigkeit, und es wird dadurch die eigenthümliche Reaction des Antimons nicht gehindert, wenn dieses gleichzeitig mit Arsen vorhanden ist (*Fresenius*). Dass ausserdem gleichzeitig arsen- und antimonwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas auftritt, ist selbstverständlich.)

Verhalten der sauren Antimonoxydlösung zu Schwefelwasserstoff.

4) Schwefelwasserstoff veranlasst in der weinsauren Antimonoxydlösung eine orangegelbe bis orangerothe Färbung und einen ähnlichen Niederschlag. Dieser Niederschlag, hydratisches Schwefelantimon, ist in einer Auflösung von kohlensaurem Ammon und von zweifach-kohlensaurem Natron nur sehr wenig löslich (Unterschied vom Schwefelarsenniederschlage), etwas mehr in Aetzammoniakflüssigkeit, sehr reichlich dagegen in Schwefelammonium und verdünnten Lösungen von ätzenden fixen Alkalien (unter Ueberführung in sauerstoffantimonigsaures Alkali und sulfantimonigsaures Sulfuret), wird durch Chlorwasserstoffsäure in der Wärme rasch zersetzt und als Chlorantimon aufgenommen (weiterer Unterschied vom Schwefelarsen). Diese Lösung wird durch Schwefelwasserstoffwasser abermals orangefarbig gefällt.

Wenn die saure antimonhaltige Flüssigkeit neben Antimon noch das eine oder das andere von den Metallen enthält, welche wie letzteres durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbar sind und zwar mit dunkeler Farbe (z. B. Quecksilber, Kupfer, Blei, Wismuth), so wird hierdurch allerdings die unmittelbare Erkennung des Antimons aus der Farbe des Niederschlages unmöglich gemacht. Man muss in solchem Falle den durch Schwefelwasserstoff in der sauren Flüssigkeit veranlassten dunkeln Niederschlag, falls eine weitere Prüfung desselben auf Antimongehalt wünschenswerth, absetzen lassen, die überstehende Flüssigkeit abgiessen, den Niederschlag in einem kleinen Filter sammeln, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aussüssen, bis das Abfliessende nicht mehr sauer reagirt, den Inhalt des Filters dann, nachdem letzteres durchstochen worden, mittelst der Spritzflasche in ein Kölbchen einspülen, darauf ein wenig Natriumsulfhydratlösung oder Aetzkali- oder Aetznatronlösung hinzugeben und in diese alkalische Mischung von Neuem Schwefelwasserstoffgas bis zur völligen Sättigung einströmen lassen. Wenn das eine oder das andere der oben genannten Metalle vorhanden war, so bleibt es hierbei als schwarzes Schwefelmetall ungelöst zurück, während Schwefelantimon (ebenso aber auch Schwefelarsen und Schwefelzinn) in Lösung sich befindet. Man filtrirt ab, süsst das Filter nebst Inhalt mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus und säuert das gesammte Filtrat von Neuem mit officineller reiner Salzsäure an. Nun wird Antimon, wenn es vorhanden war, mit der dem Schwefelantimonniederschlag eigenthümlichen Farbe gefällt werden.

Erkennung von Schwefelantimon bei Anwesenheit anderer Schwefelmetalle.

Erscheint der Niederschlag auch in letzter Instanz noch missfarbig, so dass Antimon aus dessen Farbe immer noch nicht unzweifelhaft erkannt werden kann, vielleicht in Folge eingemengten Schwefelzinns oder kleiner Spuren von Schwefelgold oder, was bei Untersuchung von organische Stoffe enthaltenden Flüssigkeiten am häufigsten der Fall ist, von ausgefällter organischer Substanz, so muss derselbe, um über An- oder Abwesenheit von Schwefelantimon darin absolute Gewissheit zu erlangen, einer noch weiteren Prüfung unterworfen werden. Man kann zu diesem Behufe nach der einen oder der andern der nachstehenden Methoden zu Werke gehen:

a) Man lässt den Niederschlag in einem kleinen Becherglase sich zu Boden setzen, giesst die überstehende Flüssigkeit soweit wie thunlich ab und lässt schliesslich das Verbliebene vollends eintrocknen. Man übergiesst nun den am Boden fest haftenden trockenen Rückstand mit einer geringen Menge starker reiner Salzsäure (spec. Gewicht 1,15—1,16), bedeckt das Glas mit einem Uhrglase, die convexe Seite nach unten, und stellt es durch einige Zeit auf mässig warmen Sand. Sobald der Absatz gelöst und beim Abheben des Uhrglases ein

Geruch nach Schwefelwasserstoff nicht mehr wahrgenommen wird, verdünnt man mit etwas Wasser, giebt, wenn hierbei eine weisse Trübung entsteht (was allerdings für die Anwesenheit von Antimon sprechen würde), tropfenweise Weinsäurelösung zu, bis alles wieder klar geworden, stumpft mittelst Zutröpfelns von aufgelöstem kohlensaurem Natron die überschüssige Säure zum grossen Theil ab, giesst die Mischung in einen weiten Reagircylinder und senkt endlich einen Streifen Zinkblechs, um welchen ein dünnes Platinblech umgeschlagen, hinein — bei Anwesenheit von Antimon färbt sich das Platin allmälig braun, bis schwarz durch darauf sich ablagerndes metallisches Antimon. Man giesst nach längerer Zeit ab, nimmt das Platin heraus, spült es nach Entfernung des rückständigen Zinks mit Wasser, giebt es in den gereinigten Reagircylinder zurück und übergiesst es mit offic. reiner Salzsäure, um etwa vorhandenes Zinn zu entfernen, dessen Gegenwart sich sofort durch das Auftreten von Gasbläschen zu erkennen geben würde. Wenn solche Gasbläschen alsbald oder nach längerer Zeit nicht mehr wahrgenommen werden, wird die saure Flüssigkeit abgegossen (dieselbe kann nöthigenfalls noch in einzelnen Antheilen mit Aetzsublimatlösung und mit Schwefelwasserstoffwasser auf Zinngehalt geprüft werden), das Platin durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser und Abgiessen von der anhaftenden Säure gereinigt und endlich mit etwas von der oben erwähnten verdünnten Jod-Jodkaliumlösung eine Zeit lang in gelinder Wärme, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, digerirt, bis das Platin wieder vollkommen blank und die Flüssigkeit fast farblos geworden ist. Man giesst nun diese Flüssigkeit ab und versetzt dieselbe mit gutem Schwefelwasserstoffwasser.

b) Man lässt wie im Vorhergehenden den Niederschlag in einem kleinen Becherglase eintrocknen, übergiesst den trockenen Rückstand mit einigen C. C. offic. reiner Chlorwasserstoffsäure, giebt einige Körnchen chlorsaures Kali hinzu, bedeckt das Gefäss mit einem Uhrglase, die convexe Seite nach unten, erwärmt durch Eintauchen des Glases in heisses Wasser, bis alles gelöst und beim Abheben des Uhrglases ein Geruch nach Chlor nicht mehr wahrgenommen wird, giesst dann die saure Flüssigkeit in einen Reagircylinder über, spült das Becherglas mit etwas Wasser nach, senkt einen Streifen überkupferten Platinblechs ein und lässt den so beschickten Cylinder eine Zeit lang in heisses Wasser tauchen. Bei Anwesenheit von Antimon treten nun die unter 2 S. 127 beschriebenen Erscheinungen hervor.

c) Man lässt den Niederschlag in einem kleinen Setzkolben, welcher nachträglich als Destillirkolben dienen kann, absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit soweit wie thunlich ab, giebt eine verhältnissmässig reichliche Menge offic. reiner Salzsäure auf den Rückstand, fügt dann ein gleiches Volum reine dreifach-gewässerte Schwefelsäure nebst etwas Eisenchlorid hinzu, verschliesst das Kölbchen mit dem beschickten Stöpsel (vgl. Fig. 30) und destillirt nun hiervon nahehin die Hälfte ab. Bei Anwesenheit von Schwefelantimon in dem Niederschlage nimmt der Inhalt der Vorlage beim Vermischen mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers eine orangegelbe Farbe an und allmälig lagert sich ein flockiger Niederschlag von ähnlicher Färbung am Boden ab.

Ueberführung des Schwefelantimons in Metall.

Mit Cyankalium in einem Reductionskölbchen erhitzt, wird Schwefelantimon wohl reducirt, liefert aber kein metallisches Sublimat, es sei denn, dass es Schwefelarsen eingemengt enthalte, da Antimon zur Verflüchtigung eine weit höhere Temperatur erfordert, als hier erreicht werden kann. Das reducirte Antimon findet sich in der geschmolzenen Masse vor und bleibt beim Auslaugen derselben mit Wasser in Gestalt kleiner Kügelchen zurück. — Geschieht die Erhitzung eines Gemenges aus Schwefelantimon und Cyankalium, oder auch eines Gemenges aus Schwefelantimon und wasserleerem kohlensaurem Natron in einem Strome darüber geleiteten trockenen Wasserstoffgases unter Anwendung des durch Fig. 25, S. 86 dargestellten Apparats, so erhält man doch einen Metallspiegel (wie mit Schwefelarsen unter ähnlichen Verhältnissen), indem ein Theil des Metalls in dem Gasstrome sich verflüchtigt und im kältern Theile der Röhre sich niederschlägt (Fresenius).

5) Verdünnte Schwefelsäure und Zink. Wird etwas von der weinsauren Antimonoxydlösung in die Flasche A des S. 90, Fig. 27 dargestellten Apparats, worin reines Zink und verdünnte reine Schwefelsäure enthalten sind, welcher somit bereits mit Wasserstoffgas angefüllt ist, durch die Trichterröhre eingetragen, so steigert sich sogleich die Einwirkung bedeutend, daher, um diese zu mildern, das Gefäss A mit kaltem Wasser umgeben werden muss, und es tritt alsbald Antimonwasserstoffgas auf (gleichzeitig wird aber auch ein Theil des Antimons innerhalb der Flüssigkeit metallisch abgeschieden), welches sich dem übrigen Wasserstoffgas beimengt und diesem besondere Eigenthümlichkeiten ertheilt, welche es vorher nicht besass, nämlich:

Ueberführung des Antimons in Antimonwasserstoff

Das entzündete Gas zeigt eine bläulichgrün gefärbte Flamme und es erhebt sich daraus ein weisser Rauch von Antimonoxyd, welches in einem darüber gehaltenen gläsernen Schornstein (S. 76, Fig. 19) aufgefangen werden kann.

und Nachweis des letzteren.

Drückt man das Flämmchen mit einer Porcellanplatte oder mit dem Deckel eines Porcellantiegels herab, so lagert sich metallisches Antimon auf das Porcellan ab in Gestalt eines schwarzen Anflugs oder Fleckens, ähnlich den durch Arsen unter gleichen Verhältnissen hervorgebrachten Flecken, doch davon durch nachstehende Verhältnisse unterschieden:

a) bringt man auf einen Antimonflecken 1—2 Tropfen offic. reiner Salpetersäure und erwärmt gelinde, indem man gleichzeitig schwach darüber hinbläst, so wird das Antimon oxydirt und der Flecken verschwindet — betupft man nun nachträglich die Stelle mit verdünnter ammoniakalischer Höllensteinlösung, so zeigt sich entweder keine Reaction (wenn das Antimon vollständig zu Antimonsäure oxydirt wurde), oder es tritt eine schwarze Färbung ein (wenn das Antimon theilweis nur zu antimoniger Säure oxydirt ist, welche aus dem Silberoxydsalze schwarzes Silberoxydul abscheidet);

b) benetzt man einen Antimonflecken mittelst eines Glasstabes mit gelber Schwefelammoniumflüssigkeit und lässt dann bei gelinder Wärme eintrocknen, so geht die schwarze Farbe in eine orangegelbe über; bringt man nun wenige Tropfen offic. reiner Salzsäure darauf und erwärmt gelinde, so verschwindet der orangegelbe Flecken rasch;

c) übergiesst man Antimonflecken mit alkalischer Chlornatronlösung (vgl. S. 127), so erleiden sie dadurch keine Veränderung, ausser nach längerer Zeit. (Ueber das Verhalten der Arsenflecken vgl. S. 91).

Wird, wie in derselben Figur angegeben, während des Durchströmens des Gases die Röhre c an einer Stelle durch eine untergesetzte Lampe zum Glühen gebracht, so nimmt die bläulichgrüne Färbung der Flamme ab, und es entsteht zu beiden Seiten der erhitzten Stelle und zwar ganz nahe daran ein glänzender Metallspiegel von abgeschiedenem Antimon. Wird die Gasflamme ausgelöscht, die Erhitzung aber unterhalten, so wird an dem heraustretenden Gase kein knoblauchartiger Geruch wahrgenommen und ebenso auch nicht, wenn man nach beendetem Versuche den eingelegten Glasstab herausnimmt und die beschlagene Stelle erhitzt, es sei denn, dass gleichzeitig mit Antimon auch Arsen vorhanden. — Das metallische Sublimat kann in ähnlicher Weise, wie S. 91 vom arsenikalischen Sublimat angegeben, mittelst Bromwassers in Lösung übergeführt, und diese dann, nach Abdunsten des überschüssigen Broms, mit Schwefelwasserstoffwasser geprüft werden — es entsteht eine orangegelbe Trübung.

Noch deutlicher wird es sich ergeben, ob beide Metalle, Antimon und Arsen, gleichzeitig anwesend sind, oder nur das erstere, wenn man nach beendetem Versuche die Silberlösung und den darin durch das durchströmende Gas bewirkten Niederschlag nach der von A. W. Hofmann angegebenen Weise prüft. Antimonwasserstoff hat sich mit dem Silbersalze unter Freiwerden der Säure und Bildung von Wasser, zu Antimonsilber (oder wahrscheinlicher zu einem innigen Gemenge aus höchst fein zertheiltem Silber und Antimon, wofür das weiterhin angeführte Verhalten zu Weinsäurelösung spricht) umgesetzt und alles Antimon ist in dem Niederschlage enthalten; der Arsenwasserstoff dagegen, wenn solcher aufgetreten war, ist auf Kosten von Silberoxyd zu Wasser und arseniger Säure oxydirt worden und nebst dem überschüssigen Silbersalze in der

Erkennung von Antimon und Arsen bei gleichzeitiger Anwesenheit.

Flüssigkeit zurückgeblieben, während metallisches Silber abgeschieden wurde. Nach vollständiger Klärung der Flüssigkeit, giesst man letztere ab und fügt Salmiakgeist tropfenweise hinzu — bei Anwesenheit von arseniger Säure in der Flüssigkeit entsteht eine gelbe Trübung (arsenigsaures Silberoxyd). Oder man fällt mit Salzsäure das rückständige Silber aus, filtrirt und prüft das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser — bei Anwesenheit von arseniger Säure wird gelbes Schwefelarsen abgeschieden. — Hat sich bei den eben beschriebenen Prüfungen wirklich Arsen als vorhanden ergeben, so geht man nun, um auch das gleichzeitige Vorhandensein von Antimon zu constatiren, zur Prüfung des schwarzen Bodensatzes über. Derselbe wird zunächst mit Wasser, um alle arsenige Säure zu entfernen, darauf mit einer wässerigen Lösung von Weinsäure ausgekocht, wodurch das Antimon allein gelöst wird, in Folge der ausserordentlich feinen Zertheilung desselben. Die vom Silber abgegossene oder filtrirte Lösung giebt nun mit Schwefelwasserstoffwasser den charakteristischen orangegelben Niederschlag, vorausgesetzt dass Antimon in dem schwarzen Bodensatze enthalten war.

Nachweis von Antimon im regulinischen Niederschlage.

Wie bereits S. 131 erwähnt worden, wird nicht alles vorhandene Antimon in Antimonwasserstoff übergeführt, sondern ein nicht unbeträchtlicher Theil davon wird durch das Zink metallisch abgeschieden und ist in dem pulverigen schwarzen Rückstand enthalten, welcher theils das rückständige Zink überzieht, theils als schwarze Flocken in der Flüssigkeit schwimmt. Um auch dieses Antimon nachzuweisen, giesst man das Ganze in eine mehr tiefe als weite Porcellanschaale aus, nimmt das ungelöste Zink heraus, reibt und spült den schwarzen Ueberzug mittelst eines kleinen steifen Pinsels oder einer Zahnbürste und Wassers in die Schaale ab, lässt absetzen, giesst die klare Flüssigkeit aus, spült mit der Spritzflasche den Bodensatz in ein Destillirkölbchen (vgl. Fig. 26, S. 89 oder Fig. 30, S. 105) ein, lässt wiederum absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit soviel wie möglich ab, giebt auf den Rückstand eine angemessene Menge von der S. 128 erwähnten Lösung von Kupfervitriol in reiner Salzsäure und ein gleiches Volum dreifach-gewässerter Schwefelsäure, destillirt in der a. a. O beschriebenen Weise nahehin die Hälfte der Flüssigkeit ab und versetzt schliesslich den Inhalt des Recipienten mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers.

Charakteristische Kennzeichen der flüssigen Spiessglanzbutter.

§ 63. Die sogenannte flüssige Spiessglanzbutter (*Butyrum Antimonii liquidum*, *Liquor Stibii chlorati*, *Stibium chloratum solutum*) ist eine Auflösung von festem antimonigem Chlorid ($SbCl^3$), auch Antimonchlorür genannt, in wässeriger Salzsäure, und stellt eine klare farblose oder durch geringen Eisengehalt mehr oder weniger gelblich gefärbte specifisch schwere Flüssigkeit dar, von stark ätzendem Geruch und ätzender Wirkung auf organisches Gewebe. Es wird zuweilen arzneilich als Aetzmittel angewandt, und technisch zum Brüniren von Eisenwerk, namentlich Gewehrläufen, benutzt, um es vor dem Roste zu schützen.

In Wasser getröpfelt veranlasst die flüssige Spiessglanzbutter sogleich eine reichliche weisse Trübung, welche beim Zusatze sowohl von Aetzkaliflüssigkeit als auch von Weinsäurelösung wieder verschwindet, und beide Lösungen zeigen nun die in § 62 unter 1 und 2 beschriebenen charakteristischen Reactionen, die saure Lösung selbstverständlich auch die weiteren unter 3, 4 und 5 angeführten. Die saure Lösung des antimonigen Chlorids scheidet aus Goldchloridlösung metallisches Gold aus und unterscheidet sich hierdurch zunächst wesentlich von der Lösung des Antimonchlorids ($SbCl^5$), welche Goldlösung unverändert lässt, dagegen aus Jodkaliumlösung Jod abscheidet, während eine mit Weinsäurelösung versetzte Antimonchlorürlösung beim Zusatz von Jodkaliumlösung ungefärbt bleibt.

Anderweitige technisch benutzte Antimonpräparate.

Antimon ist auch ein wesentlicher Bestandtheil mancher Anstrichfarben theils neuern, theils ältern Ursprungs, welche zwar nicht als besonders giftig zu bezeichnen, immerhin aber zum Färben von Genussmitteln (Conditorwaaren) und Beleuchtungsmaterialien nicht geeignet sind. Es gehören dahin:

das Antimon- oder Spiessglanzweiss, eine auf trockenem Wege erzeugte Verbindung von Antimonsäure mit antimoniger Säure. Wird eine kleine Probe davon in einem Reagircylinder erhitzt, so schmilzt es nicht, verdampft auch nicht, wird aber vorübergehend gelb und liefert bei nachträglichem Erhitzen mit etwas wasserleerem kohlensaurem Natron auf der Kohle in der innern Flamme des Löthrohrs Metallkügelchen, welche glühend einen weissen Rauch ausgeben und nach dem Erkalten sich spröde zeigen. Mit Schwefelwasserstoffwasser übergossen erleidet die Farbe keine Veränderung, auch wird das Pulver von verdünnter Salzsäure, von einer kalt gesättigten wässerigen Lösung von saurem weinsaurem Natron und von verdünnter Aetzkalilauge nicht aufgenommen, wohl aber von einer kochenden gelben Lösung von Schwefelkalium oder Schwefelnatrium. — Wird ein Minimum von dem weissen Pulver in einem Porcellanschälchen zu einem milchigen Tropfen angerieben, dann eintrocknen gelassen und hierauf mit ammoniakalischer Höllensteinlösung übergossen und gelinde erwärmt, so färbt es sich schwarz (Bunsen). Reine Antimonsäure giebt solche Reaction nicht;

der Spiessglanzzinnober, eine auf nassem Wege erzeugte Verbindung von antimoniger Saure mit antimonigem Sulfid (somit nicht zu verwechseln mit dem Antimonzinnober der ältern Schriftsteller, welcher nur Quecksilberzinnober war). Wird eine Probe davon in einem trockenen Reagircylinder erhitzt, so schmilzt das Pulver ziemlich leicht zu einer dunkeln, fast schwarzen Masse. Auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, giebt es zunächst schwefelige Dämpfe, dann einen weissen Rauch aus. Mit Salzsäure übergossen und erhitzt, wird es unter Auftreten von Schwefelwasserstoff aufgenommen zu einer Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser sich milchig trübt. Wird etwas von dem Pulver mit einer kalt gesättigten wässerigen Lösung von saurem weinsaurem Natron digerirt, so bleibt es scheinbar unverändert, doch enthält die abfiltrirte Flüssigkeit antimonige Säure (SbO^3) in Lösung und wird durch Schwefelwasserstoffwasser orangegelb gefällt;

das Antimonblau, durch Fällung einer salzsauren Lösung von Antimonchlorid (SbO^5) mit einer verdünnten Lösung von gelbem Blutlaugensalz erzeugt, ist somit Antimonsäurehydrat durch Berlinerblau gefärbt. Wird eine Probe davon in einem trockenen Reagircylinder erhitzt, so giebt es Feuchtigkeit aus, verliert die blaue Farbe, schmilzt aber nicht; auf der Kohle mit einem Zusatze von wasserleerem kohlensaurem Natron erhitzt, verhält es sich wie von Antimonweiss angegeben. Verdünnte Salzsäure, ebenso eine kalt gesättigte wässerige Lösung von saurem weinsaurem Natron lassen die Farbe unverändert, dagegen wird dieselbe durch Aetzkali- und Aetznatronlauge, ebenso durch Kalkmilch rasch zerstört.

Das Antimongelb, auch Neapelgelb genannt, ist eine auf trockenem Wege gewonnenen Verbindung von Antimonsäure mit Bleioxyd (vgl. § 70, 7).

Ermittelung von Antimon in farbigen Gegenständen.

Ist es die Aufgabe, in dem farbigen Theile eines gefärbten oder bemalten Gegenstandes Antimon aufzusuchen oder dessen Abwesenheit nachzuweisen, so übergiesse man in einem Porcellanschälchen mit ächter Porcellanglasur eine angemessene Menge Abschnitzel oder Abschabsel von dem Gegenstande mit reiner conc. Salpetersäure (spec. Gewicht 1,35—1,40), lasse diese in freier Luft bei mässiger Wärme darüber abdunsten, giesse von Neuem Salpetersäure auf den Rückstand, lasse abermals verdunsten und wiederhole diese Operationen noch einmal. Man versetzt den nunmehrigen Rückstand mit etwas Wasser und Aetzkalilösung bis zur alkalischen Reaction, spült alles mittelst der Spritzflasche in ein Kölbchen ein, giebt eine angemessene Menge gelber Schwefelkaliumlösung hinzu, erhitzt das Ganze bis zum Sieden, welches man eine kurze Weile unterhält, füllt dann das Kölbchen mit heissem Wasser voll, verschliesst es, schüttelt und stellt zum Absetzen bei Seite. Die klare Flüssigkeit wird hierauf vom etwaigen Bodensatze in ein anderes etwas geräumigeres Kölbchen abgegossen,

unter Umschütteln reine Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzugegeben, das trübe Gemisch absetzen gelassen, die klare Flüssigkeit vom Bodensatz abgegossen, auf diesen schwefelwasserstoffhaltiges Wasser gegeben, abermals absetzen gelassen u. s. w. und diese Operation noch einige Male wiederholt. Schliesslich wird der Bodensatz in ein kleines Becherglas gegeben, bei mässiger Wärme darin eintrocknen gelassen, der Rückstand mit etwas reiner starker Salzsäure übergossen, das Gefäss mit einem Uhrglase, die convexe Seite nach unten, bedeckt und der Inhalt in mässiger Wärme digerirt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff nicht mehr wahrzunehmen. Man verdünnt hierauf mit einer Auflösung von saurem weinsaurem Natron, filtrirt und prüft das Filtrat mit Schwefelwasserstoffgas.

Ausmittelung von Antimon in organischen Gemengen.

Prüfung organischer Gemenge auf Antimongehalt.

§ 64. Soll Antimon in organischen Gemengen (Getränken, Speisen, Magencontenten u. dgl.) aufgesucht und dabei auch Rücksicht auf etwaige andere metallische Gifte genommen werden, so verfahre man zu diesem Behufe folgendermaassen:

Ist das Prüfungsobject eine Flüssigkeit, so lasse man dieselbe oder einen bestimmten Theil davon zunächst in einer Porcellanschaale im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz verdunsten, nehme den Rest mit der 4—6fachen Menge offic. reiner Salzsäure auf und gebe die Mischung in einen kurzhalsigen Destillirkolben von angemessener Grösse, je nach der Quantität des zur Untersuchung zu verwendenden Gegenstandes. Ist aber das Prüfungsobject schon an und für sich consistent, so ist eine vorgängige Concentration natürlicher Weise nicht nothwendig, und es kann, nach vorangegangener zweckmässiger Zertheilung, unmittelbar in den Kolben gegeben und mit dem 4—6fachen Gewichte officin. reiner Salzsäure übergossen werden. Die Destillation wird in der S. 111 oder S. 105 beschriebenen Weise ausgeführt, in dem Recipienten aber etwas offic. reine Salzsäure vorgeschlagen und dabei, wie auch a. a. O. angegeben, nicht unterlassen, das verdampfte Wasser des Chlorcalciumbades von Zeit zu Zeit durch Zugiessen von heissem Wasser zu ersetzen, und auch dafür zu sorgen, im ganzen Verlaufe der Destillation den Recipienten niedrig genug zu halten, damit das Abflussrohr in das Destillat nicht eintauche, gegenfalls letzteres leicht zurücksteigen könnte, besonders bei Anwendung des kleinen Destillirapparats. Die Destillation selbst wird soweit wie möglich fortgesetzt, nach Beendigung der Apparat auseinandergenommen und zunächst in das Destillat Schwefelwasserstoffgas langsam einströmen gelassen. Eine hierbei eintretende gelbe Trübung und ein allmälig sich bildender flockiger gelber Niederschlag würde auf das Vorhandengewesensein von arseniger Säure hinweisen. Bleibt aber eine solche Reaction auch nach längerer Zeit aus, so versetze man das Destillat mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers oder reinen Wassers und lasse abermals Schwefelwasserstoffgas einströmen — eine erfolgende orangegelbe Färbung und eine allmälig erfolgende ähnliche Fällung deutet auf Antimon. Doch dürfte auch bei Vorhandensein von Antimonoxyd in dem Prüfungsobjecte ersteres selten in dem Destillate sich vorfinden, da, wie ich mehrfach mich überzeugt habe, unter den gegebenen Verhältnissen und bei einer 110 bis 120° C. nicht übersteigenden Temperatur Antimonchlorür kaum spurweise überdestillirt. Der Rückstand im Destillirkolben wird nach dem Erkalten mit Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit nach einiger Zeit filtrirt, was nach solchem vorangegangenem

anhaltendem Kochen mit einem grossen Uebermaasse an Salzsäure mehrentheils sehr leicht von Statten geht.

Sollte jedoch wider Erwarten die Filtration nicht ausführbar und somit eine weitergehende Zerstörung der organischen Substanz nothwendig sein, so kann diese in nachstehender Weise geschehen. Man fügt zu dem mit Wasser aufgenommenen noch sehr stark sauren Destillationsrückstande im Kolben $1/_2$, 1 bis 2 Gramm (je nach dem Betrage des Gegenstandes) reines chlorsaures Kali, schüttelt, stellt den Kolben von Neuem in das Chlorcalciumbad und erhitzt letzteres abermals bis zum Kochen. Man fährt damit fort, bis ein oberhalb der offenen Mündung des Kolbens gehaltener Streifen gestärkten Papiers, welcher an einem Ende in eine verdünnte Lösung von reinem Jodkalium getaucht worden, nicht mehr gebläuet wird, folglich freies Chlor nicht mehr vorhanden ist. Man giebt eine neue Portion chlorsauren Kalis hinzu, verfährt wie im Vorhergehenden, und fährt so fort, nöthigenfalls unter erneuertem Zusatze von verdünnter Salzsäure, bis die Flüssigkeit gelb und durchaus sehr dünnflüssig geworden. Nachdem dieser Zeitpunkt eingetreten, setzt man das Erhitzen noch eine Zeit lang fort, lässt dann erkalten und filtrirt durch ein vorher benässtes Filter. Der Rückstand im Filter wird durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser ausgesüsst, bis das Abfliessende kaum noch sauer reagirt.

Von dem einen oder dem andern Filtrate können nun, wenn die Quantität es zulässt, einzelne Antheile mit überkupfertem Platin (vgl. S. 128), mit Zink und Platin (a. a. O.), und mit Zink allein im Marsh'schen Apparate (S. 113) geprüft werden. Der grössere Theil, oder auch das Ganze mit Ausschluss anderer Prüfungen, wird in einem Setzkolben mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, in der S. 113 angegebenen Weise verfahrend, der nach längerer Zeit abgelagerte Niederschlag nach Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit von Neuem mit Wasser, dem etwas Schwefelwasserstoff zugegeben worden, übergossen, abermals absetzen gelassen u. s. w., bis derselbe hinreichend ausgesüsst ist. Man spült den in solcher Weise wohl ausgewaschenen Niederschlag mit etwas Wasser in einen kleinen Setzkolben ein, giebt ein wenig Natriumsulfhydrat- oder auch Aetzkali- oder Aetznatronlösung hinzu, sättigt abermals vollständig mit Schwefelwasserstoffgas, filtrirt, spült Kölbchen und Filter (worin Quecksilber, Kupfer, Blei, Wismuth, wenn das eine oder das andere vorhanden war, als schwarze Schwefelmetalle zurückgeblieben) mit Schwefelwasserstoffwasser gut aus und säuert das gesammte Filtrat schliesslich mit reiner Salzsäure an. Der hierbei entstehende Niederschlag wird nun die charakteristische Farbe des Antimonniederschlages darbieten, kann aber nöthigenfalls noch näher wie in § 62 unter 4, S. 129 angegeben geprüft werden. Oder man behandelt den aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure abgeschiedenen missfarbigen Niederschlag nach dem in § 59 beschriebenen Verfahren von C. Meyer.

Prüfung filtrirbarer Flüssigkeiten auf Antimon.

§ 65. Wenn der auf Antimon zu prüfende Gegenstand eine leicht filtrirbare Flüssigkeit ist, z. B. Wein, Bier, dabei auch von Arsen abzusehen, so kann man wohl die Destillation mit Salzsäure unterlassen und das mit Salzsäure angesäuerte und, wenn nöthig, nachträglich filtrirte Prüfungsobject unmittelbar mit Schwefelwasserstoff behandeln. Man stellt dann den Kolben mit Inhalt an einen warmen Ort durch 24 Stunden und länger bei Seite, giesst die überstehende Flüssigkeit von dem missfarbigen Niederschlage ab, sammelt diesen in einem kleinen Filter, süsst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser

aus, spült ihn dann, nachdem das Filter mit einem Glasstabe durchstochen worden, mittelst der Spritzflasche in ein anderes Kölbchen ein, giebt einige Tropfen Natriumsulfhydrat- oder Aetzkali- oder Aetznatronlösung hinzu u. s. w., wie im Vorhergehenden S. 135 näher angegeben. — Die Prüfung im Marsh'schen Apparate wird aber jedenfalls am zweckmässigsten mit der nach anhaltender heisser Behandlung mit einem Uebermaasse von Salzsäure im Destillationsapparate und nachheriger Aufnahme mit Wasser gewonnenen Flüssigkeit ausgeführt. Man hat in solchem Falle ein lästiges Aufschäumen nicht zu befürchten. Oder, wenn auch von anderen Metallen abgesehen wird, man übergiesst den unmittelbar bei der ersten Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas erhaltenen missfarbigen Niederschlag in einem kleinen Becherglase mit Salzsäure, bedeckt das Glas mit einem Uhrglase, die convexe Seite nach unten, digerirt eine Zeit lang in mässiger Wärme, bis aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden, und unterwirft die Lösung der einen oder der anderen in § 62, S. 129 beschriebenen Prüfungen mit überkupferten Platin, oder der Destillation mit der Mischung aus salzsaurer Kupfervitriollösung und dreifach-gewässerter Schwefelsäure, oder endlich der Prüfung im Marsh'schen Apparate.

Bei Ausführung des in § 60, S. 122 beschriebenen Untersuchungsverfahrens von Woehler bleibt etwa vorhandenes Antimon zum grössten Theile als Antimonsäure in dem aus der schwefelsauren Salzlösung abgelagerten Bodensatze zurück und kann nach vorgängiger Behandlung dieses Absatzes mit zweifach-kohlensaurem Natron und Salpetersäure (vgl. § 72) in dem verbleibenden Rückstande aufgesucht werden. Zu diesem Behufe wird der letztere nach vollständigem Austrocknen mit Cyankalium im eisernen Löffelchen geschmolzen, wodurch etwa vorhandenes oxydirtes Antimon als Metall abgeschieden und letzteres bei der Behandlung der erkalteten Masse mit Wasser in Gestalt von Kügelchen zurückbleibt.

Quantitative Bestimmung des Antimons.

§ 66. Wenn antimonige Säure (Antimonoxyd) sich vorgefunden und deren annähernde quantitative Bestimmung wünschenswerth erscheint, so geschieht dies am zweckmässigsten durch Ueberführung des abgeschiedenen Schwefelantimons in antimonsaures Natron ($NaO\,SbO^5\,7\,HO = 256$) und Berechnung aus diesem. Zu diesem Zwecke übergiesst man das in einem Setzkölbchen abgelagerte Schwefelantimon, nach behutsamem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit, mit reiner Salzsäure, erwärmt unter Hinzutröpfeln von Salpetersäure, um alles Antimon in Antimonchlorid oder Antimonsäure überzuführen. Man giesst hierauf in ein kleines Becherglas aus, spült das Kölbchen noch mit etwas Wasser nach und fügt nun zu der sauren Flüssigkeit von einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron bis zur stark alkalischen Reaction hinzu. Man lässt das Gemisch im Becherglase bis nahe zur Trockene verdunsten, nimmt den Rückstand mit wenigem kaltem Wasser auf, reibt dabei die Wandungen des Glases mit einem kleinen Silber- oder Platinspatel sorgfältig ab, sammelt den krystallinischen Niederschlag in einem tarirten Filter, spült nach Abfluss aller Flüssigkeit Glas und Filter mit rectificirtem Weingeiste sorgfältig aus, lässt bei der Temperatur des kochenden Wassers trocken werden und wägt. Das Uebergewicht des Filters ergiebt durch 1,7534 getheilt die entsprechende Menge antimoniger Säure, und diese mit 2,29 multiplicirt die entsprechende Menge Brechweinstein. — Durch gelindes Glühen wird das wasserhaltige antimonsaure Natron in die wasserleere Verbindung $NaO\,SbO = 193$ übergeführt, deren Gewicht durch Division mit 1,582 die entsprechende Menge

metallischen Antimons und durch Division mit 1,321 die entsprechende Menge antimoniger Säure ergiebt.

3. Bleiische Gifte.

§ 67. Sowohl das metallische Blei selbst, als auch sehr viele von seinen Verbindungen werden in Künsten und Gewerben vielfach benutzt, sind daher im Handel und Wandel vielfach verbreitet, und geben nicht selten zu Gesundheitsbeschädigungen, demnächst zu gerichtlich-chemischen Nachforschungen Veranlassung.

Bleimetall.

Das metallische Blei ist, wenn es rein vorliegt, an seinen besonderen charakteristischen Eigenthümlichkeiten leicht als solches zu erkennen. Es besitzt ein hohes specif. Gewicht (sehr nahe 11 $^1/_2$), ist leicht schneidbar, sogar mit dem Nagel ritzbar, erscheint auf dem frischen Schnitte stark glänzend, von eigenthümlicher grauer Farbe und bewirkt auf Papier gerieben einen grauen Strich. Erhitzt, schmilzt es leicht (335° C.); geschieht die Erhitzung mit der Löthrohrflamme auf der Kohle, so verdampft es dabei ziemlich leicht, wobei die Kohle um die Probe herum sich mit einem Beschlage von Bleioxyd bedeckt, welcher in der Wärme dunkelcitronengelb, nach dem Erkalten hellgelb erscheint. — Eine Probe von dem geschabten Metalle in einem Reagircylinder mit der dreifachen Menge offic. reiner Salpetersäure übergossen und erwärmt, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, wird unter Auftreten von gelben Dämpfen schnell oxydirt und als salpetersaures Bleioxyd vollständig (bei Abwesenheit von Zinn und Antimon) gelöst. Die Lösung ist farblos, wird beim Verdünnen mit Wasser nicht getrübt (bei Abwesenheit von Wismuth), ebenso auch nicht beim Eintröpfeln in sehr stark verdünnte Salzsäure (bei Abwesenheit von Silber), und bietet gewissen Reagentien (Schwefelwasserstoff, Schwefelsäure, ätzenden Alkalien) gegenüber Erscheinungen dar, welche in ihrer Gesammtheit für die Erkennung des Bleies auf nassem Wege charakteristisch sind, nämlich:

Verhalten der sauren Lösung gegen Reagentien.

Schwefelwasserstoffwasser der salpetersauren Bleioxydlösung (ebenso auch der Lösung jeden andern Bleisalzes, gleichviel ob das Lösungsmittel Wasser, Salpetersäure, Aetzkali- oder Aetznatronlauge ist) in grossem Uebesmaasse zugemischt, ruft die Entstehung eines schwarzen Niederschlags hervor, welcher durch eine weitere Prüfung leicht als Schwefelblei constatirt und von andern unter gleichen Verhältnissen entstandenen gleichfarbigen Schwefelmetallniederschlägen unterschieden werden kann.

Erkennung des Schwefelbleis als solches.

Wird nämlich der schwarze Niederschlag in einem kleinen Filter gesammelt, darin mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgesüsst, bis das Abfliessende weder sauer (wenn die Lösung sauer war) noch alkalisch (wenn die Fällung aus einer alkalischen Lösung geschah) reagirt, darauf, nachdem das Filter mit einem Glasstabe durchstochen worden, mittelst der Spritzflasche in ein mehr tiefes als flaches Porcellanschälchen eingespült, absetzen gelassen, die überstehende Flüssigkeit so weit als thunlich abgegossen, auf den Rückstand offic. reine Salpetersäure gegeben und diese auf dem Wasserbade darüber abdunsten gelassen, so geht das Schwefelblei unter Abscheidung des Schwefels in salpetersaures Bleioxyd über. Man nimmt den trockenen Rückstand mit heissem Wasser auf, filtrirt durch ein kleines Filter, spült Schälchen und Filter mit etwas Wasser gut aus und versetzt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure — es entsteht ein weisser Niederschlag, welcher unter diesen Verhältnissen nur schwefelsaures

Bleioxyd sein kann und zur quantitativen Bestimmung des Bleies, wenn erforderlich, benutzt wird. Es wird zu diesem Behufe in einem tarirten Filter gesammelt, nach Abfluss der Flüssigkeit mit rectificirtem Weingeiste bis zum Verschwinden aller sauren Reaction ausgesüsst, hierauf scharf getrocknet und gewogen. Das Gewicht durch 1,4637 getheilt oder mit 0,6832 multiplicirt ergiebt die entsprechende Menge metallischen Bleies.

Verdünnte Schwefelsäure veranlasst in der mittelst Salpetersäure in der oben beschriebenen Weise gewonnenen Lösung metallischen Bleies sofort eine weisse Trübung und einen ähnlichen Niederschlag, welcher unter den angegebenen Verhältnissen nur schwefelsaures Bleioxyd sein kann, daher einer weiteren Prüfung nicht bedarf und das betreffende Metall unzweifelhaft als Blei erkennen lässt. Nicht so aber, wenn die Auflösung eine gegebene oder der in Lösung übergeführte Körper eine nicht metallische Substanz war; in solchem Falle bedarf der schwefelsaure Niederschlag einer weitern Prüfung mit verdünnter Aetzkali- oder Aetznatronlösung und darauf mit Schwefelammonium (vgl. § 70, 3).

Aetzammoniak und Aetzkali- oder Aetznatronlösung. Salmiakgeist bewirkt in der salpetersauren Bleioxydlösung einen weissen Niederschlag, welcher durch ein Uebermaass des Reagens nicht aufgelöst wird, wohl aber durch einen hinreichenden Zusatz von Aetzkali- oder Aetznatronlösung (Wismuthoxyd, wenn möglicher Weise in geringer Menge vorhanden, bleibt ungelöst zurück, ebenso Cadmiumoxyd). Schwefelwasserstoffwasser, ebenso Schwefelammoniumflüssigkeit, Natrium- und Kaliumsulfhydratlösung fällen aus solcher alkalischen Lösung alles Blei als schwarzes Schwefelblei aus, dem aber Schwefelzink beigemengt ist, wenn das betreffende Blei zinkhaltig war.

Wird das in der vorerwähnten Weise erzeugte Schwefelblei nach vorgängigem Aussüssen mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser mit offic. verdünnter reiner Schwefelsäure erwärmt, so geht kein Blei in die schwefelsaure Flüssigkeit über, wohl aber das Zink, wenn dem Schwefelblei Schwefelzink beigemengt war.

Blei-legirungen.

§ 68. Das metallische Blei des Handels (Kaufblei) ist nicht vollkommen rein. Die fremden Einmengungen (Antimon, Kupfer, Eisen u. a.) sind aber verhältnissmässig so geringfügig, dass dadurch die im Vorhergehenden beschriebenen Reactionen nicht wesentlich verändert oder beeinträchtigt werden. Doch werden auch in Gewerben verschiedene Mischungen (Legirungen) von Blei mit grössern Mengen anderer Metalle benutzt, so z. B. die sogenannten Lothe (wesentlich aus Blei und Zinn bestehend), das Lettermetall (wesentlich Blei und Antimon), das Schrotmetall (Blei und wenig Arsen), das leichtflüssige Metall (Blei, Zinn, Wismuth und wohl auch Cadmium und Quecksilber enthaltend). In allen diesen und andern bleiischen Legirungen kann das Blei leicht erkannt werden. Man übergiesst zu diesem Behufe Abschnitzel oder Feiligt davon in einem Becherglase mit der 5 bis 6fachen Menge offic. reiner Salpetersäure, erwärmt, bis alles Metall verschwunden, und lässt auf dem Sandbade eintrocknen. Man nimmt den Rückstand mit einem Gemisch aus gleichen Theilen offic. reiner Salpetersäure und Wasser auf, giebt das Ganze auf ein Filter und süsst zunächst einige Male mit einer Mischung aus 1 Theil offic. reiner Salpetersäure und 2 Theilen Wasser, darauf mit reinem Wasser aus. Zinn und Antimon bleiben als Oxyde ungelöst zurück. Das gesammte Filtrat wird hierauf von Neuem bis zur Trockene abgedunstet, in einer Porcellan-

schaale und im Freien, und der Rückstand nun mit heissem Wasser aufgenommen. Etwa vorhandenes Wismuth bleibt als basisches Salz, etwa vorhandenes Arsen als arsensaures Bleioxyd ungelöst zurück, während das Blei zum allergrössten Theil als salpetersaures Bleioxyd in Lösung geht und in letzterer durch Schwefelsäure erkannt und daraus als schwefelsaures Bleioxyd ausgefällt werden kann (vgl. S. 138).

Bleigeräthe.

§ 69. Metallisches Blei wird häufig zur Herstellung von Gefässen und Röhren angewandt, welche nicht selten zur Aufnahme und Leitung von Wasser und anderen Flüssigkeiten benutzt werden. Wenn diese Flüssigkeiten solche sind, welche als Getränke (z. B. Bier) oder zur Würze von Speisen (z. B. Essig) dienen, so ist dieser Gebrauch gefährlich und verwerflich. Das Blei gehört zu den leicht oxydirbaren Metallen und das Bleioxyd wird von säuerlichen, alkalischen und salzigen Flüssigkeiten mehr oder weniger leicht aufgenommen, geht somit in jene Flüssigkeiten über und kann zu chronischen Bleivergiftungen Anlass geben. Sogar reines Wasser befördert bei Luftzutritte die Oxydation des Bleies und nimmt Bleioxydhydrat auf, ebenso Regenwasser, worin Spuren von salpetersaurem und salpetrigsaurem Ammon selten fehlen; doch steht es allerdings anderseits fest, dass Quellwasser von gewisser Beschaffenheit, besonders Kalksalze (kohlensaurer und schwefelsaurer Kalk) haltiges, durch bleierne Röhren ungefährdet geleitet werden kann. Immerhin ist aber doch dabei grosse Vorsicht und zuweilige Untersuchung des betreffenden Wassers geboten. Bei säuerlich reagirenden Getränken (Bier, Wein) dagegen ist die Benutzung von Bleigeräthen durchaus unzulässig, nicht minder auch die Verwendung von Bleifolie zum Einhüllen von Nahrungsmitteln (Chocolade, Conditor- und Fleischwaaren, Käse) und andern in das Innere des Körpers gelangenden Gegenständen (z. B. Schnupftabak, Pomade). — Höchst verwerflich und strafbar ist aber die in früherer Zeit ziemlich häufig vorgekommene Anwendung von Streifen metallischen Bleies zum sogenannten Verbessern der Weine und Speiseöle. In Folge eines fehlerhaften Gährungsprocesses kann nämlich der Wein zuweilen eine grössere Quantität Essigsäure enthalten, als dem Wohlgeschmacke desselben zuträglich ist; dies suchte man nun dadurch zu verbessern, dass man Bleistreifen in den Wein legte und darin längere Zeit verweilen liess. Das Blei oxydirte sich auf Kosten der in der Flüssigkeit enthaltenen Luft, das Bleioxyd wurde von der Essigsäure aufgenommen, diese dadurch neutralisirt und an deren Stelle ein süsses Salz (Bleizucker) erzeugt. Dadurch war allerdings der Uebelstand einigermaassen beseitigt, aber ein anderer noch weit schlimmerer eingetreten, der Wein war nun vergiftet. Aehnlich verhält es sich mit dem Oele. Das Blei hat die Eigenschaft, die Klärung und Entfärbung des Baumöls in ausgezeichnetem Grade zu befördern, wenn ein blanker Streifen desselben in ein mit Oel angefülltes Gefäss getaucht und letzteres an einem mässig warmen Orte eine Zeit lang hingestellt wird. Gleichzeitig wird aber auch das Oel bleihaltig, somit als Speiseöl unbrauchbar.

Prüfung des Wassers auf Bleigehalt.

Soll Wasser auf etwaigen Bleigehalt geprüft werden, so wird mindestens 1 Liter und darüber von dem fraglichen Wasser *unfiltrirt* in einer verhältnissmässig nicht grossen Porcellanschaale mit echter Porcellanglasur durch allmäliges Nachgiessen, nach jedesmaligem starkem Schütteln, auf dem Dampfbade bis zur Trockene verdunstet, darauf in die trockene Schaale etwas gutes klares Schwefelwasserstoffwasser gegeben und umgeschwenkt, so dass das Innere der

Schaale allseitig befeuchtet wird — ändert sich die Farbe des Absatzes nicht, so ist Blei nicht gegenwärtig; zeigt sich aber mehr oder weniger eine graue schwärzliche Färbung, so ist wahrscheinlich Blei vorhanden, besonders wenn besagte Färbung nach Abgiessen des Schwefelwasserstoffwassers bei Aufgeben von offic. reiner Salzsäure, welche mit gleichviel Wasser verdünnt ist, nicht verschwindet. Um dies nun noch unzweifelhafter zu constatiren, wird die Schaale gereinigt und von Neuem eine grössere Menge desselben Wassers, welches man allmälig nachgiesst, darin in gleicher Weise ebenfalls bis zur Trockene verdunsten gelassen. Der Rückstand wird hierauf mit Wasser, dem etwas reine Aetzkali- oder Aetznatronlösung zugefügt worden, ausgekocht, die Flüssigkeit in einen kleinen Setzkolben abgegossen und dieser gut verkorkt zur Abklärung längere Zeit bei Seite gestellt. Die klare alkalische Flüssigkeit wird darauf in einen andern Setzkolben vorsichtig abgegossen und darin nun Schwefelwasserstoffgas einströmen gelassen oder auch etwas Schwefelammoniumflüssigkeit oder von einer wässerigen Lösung von Natriumsulfhydrat zugegeben — bei Vorhandensein einer Bleiverbindung ist diese von der alkalischen Flüssigkeit aufgenommen und aus dieser durch das eine oder das andere der genannten Reagentien als schwarzes Schwefelblei ausgefällt worden.

Prüfung von Oel auf Bleigehalt.

Bleioxydhaltiges Oel giebt beim Schütteln mit einem gleichen Volum guten klaren Schwefelwasserstoffwassers eine missfarbige, d. h. mehr oder weniger graulich-schwärzliche Emulsion. Behufs näherer Untersuchung wird in solchem Falle eine bestimmte Menge des Oels in einem Arzneiglase mit einem gleichen Gewichte Wasser, dem $^1/_{10}$ offic. reine Salzsäure zugesetzt worden, vermischt, bei der Temperatur des kochenden Wassers unter öfterem Umschütteln eine Zeit lang digerirt, das Gemisch dann zum Erkalten und Klären hingestellt, darauf die saure Flüssigkeit mittelst einer in spitzem Winkel gebogenen und mit destillirtem Wasser gefüllten Heberröhre von dem aufschwimmenden Oele getrennt und letzteres noch einmal in gleicher Weise mit Wasser ausgesüsst. Die saure wässerige Flüssigkeit wird, wenn nöthig, durch ein vorher benässtes Filter filtrirt, darauf Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet und bei Seite gestellt. Ist nun nach längerer Zeit ein schwarzer Niederschlag entstanden, so wird derselbe, nach Abguss der überstehenden Flüssigkeit, in einem kleinen Filter gesammelt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgesüsst und wenn erforderlich in der S. 137 beschriebenen Weise weiter geprüft.

Technisch benutzte Bleipräparate.

§ 70. Zu den gewerblich angewandten Bleipräparaten sind wesentlich zu rechnen die mit den Namen Massicot, Bleiglätte (auch Silberglätte, Lithargyrum), Mennige, braunes Bleihyperoyd bezeichneten Bleioxyde, ferner gewisse in Wasser unlösliche Bleisalze, welche ebenfalls entweder unmittelbar als Anstrichfarben (so Bleiweiss, wenn echt, hydratisches kohlensaures Bleioxyd, Bleivitriol oder schwefelsaures Bleioxyd) oder als Zusatz zu solchen benutzt werden (die verschiedenen unter den Namen Chromgelb, Chromorange, Chromroth bekannten Verbindungen von Bleioxyd mit Chromsäure, und ebenso das durch Vermischen von Chromgelb mit Berlinerblau dargestellte unechte Chromgrün, ferner das basische Chlorblei oder Casslergelb, und das antimonsaure Bleioxyd oder Neapelgelb), endlich auch einige in Wasser lösliche Bleisalze (so das essigsaure Bleioxyd oder Bleizucker und das salpetersaure Bleioxyd oder Bleisalpeter).

1) Die Bleiglätte erscheint als röthlichgelbe, glänzende, schuppige, krystallinische Masse oder, wenn gemahlen, als sehr feines gelbröthliches Pulver. Das Massicot ist ein citrongelbes, die Mennige ein gelblich rothes Pulver. Alle drei Präparate besitzen, wie alle Bleipräparate überhaupt, ein hohes specifisches Gewicht und sind als Bleioxyde leicht erkenntlich an dem Verhalten beim Erhitzen kleiner Proben auf der Kohle vor dem Löthrohre *(a)* und gegen officinelle reine Salpetersäure *(b)*.

a) Die Probe schmilzt leicht und das Geschmolzene liefert, mit der glühenden Unterlage in Berührung kommend, unter Brausen glänzende Metallkügelchen, welche nach dem Erkalten leicht schneidbar sind, sich unter dem Hammer abplatten, und in einem Reagircylinder mit offic. reiner Salpetersäure übergossen und erwärmt eine klare Lösung geben, welche gegen Reagentien wie S. 137 angegeben sich verhält.

b) In in einem Reagircylinder erwärmte offic. reine Salpetersäure eingetragen, werden sie ganz oder theilweis farblos gelöst. Mennige hinterlässt einen braunen Rückstand, welcher, wenn die Mennige unverfälscht, bei nachherigem Zutröpfeln von Oxalsäurelösung unter Brausen verschwindet. Die nachträglich mit Wasser verdünnte und, wenn nöthig, filtrirte Flüssigkeit zeigt Reagentien gegenüber ganz das oben (S. 137) beschriebene Verhalten der durch Einwirkung von Salpetersäure auf metallisches Blei gewonnenen Lösung.

Mit gelbem (Massicot) und rothem (Mennige) Bleioxyde bemalte oder gefärbte Gegenstände (Tapeten, Papier, Holzwerk, auch Oblaten) werden beim Uebergiessen und Digeriren mit verdünnter Schwefelammoniumflüssigkeit schwarz, hinterlassen auch beim Einäschern in einem flachen Porcellanschälchen oder auch in einem Schälchen aus Eisenblech eine Asche, welche in einem Reagircylinder mit offic. reiner Salpetersäure erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und filtrirt eine Flüssigkeit liefert, worin durch Schwefelwasserstoffwasser, verdünnte Schwefelsäure und Aetzkalilösung Blei nachgewiesen werden kann

Das braune Bleihyperoxyd, gegenwärtig bei der Fabrication der Phosphorreibzünder benutzt, ist ein dunkelbraunes schweres Pulver, verhält sich beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre dem gelben und dem rothen Bleioxyde gleich, wird aber durch Salpetersäure unmittelbar nicht gelöst, wohl aber wenn nachträglich zu der erwärmten Mischung tropfenweise Oxalsäurelösung zugefügt wird. Die so gewonnene farblose Lösung verhält sich nun der vorhergehenden ähnlich. — Das, was man in den Zündholzfabriken oxydirte Mennige nennt, ist ein zur Trockene gebrachtes Gemisch von Salpetersäure mit Mennige und besteht aus salpetersaurem Bleioxyd, welches mit Wasser ausgezogen werden kann, braunem Bleioxyde und unveränderter Mennige.

Bleiglasur.

Bleioxyd ist mehrentheils ein Bestandtheil der zum Glasiren der geringern Thongeschirre benutzten Mischung (Bleiglätte und Quarzsand). Der Gebrauch solcher Geschirre mit Bleiglasur zur Bereitung und Aufnahme von Speisen ist ungefährlich, wenn die Mischung in richtigem Verhältnisse bereitet, das Auftragen und Brennen gut ausgeführt worden. Diese Bedingungen werden aber von den Töpfern nicht immer eingehalten, und nicht selten werden Geschirre solcher Gattung in den Handel gebracht, deren Glasur der Einwirkung der salzigen, sauren und fettigen Gemengtheile der damit in Berührung kommenden Speisen nicht hinreichend widersteht und Bleioxyd an diese abgiebt. Es unterliegen daher auch diese Geschirre einer zeitweiligen polizeilichen Controle. Die Prüfung geschieht folgendermaassen: Das Gefäss wird zunächst mit Wasser und einem Lappen im Innern abgerieben und gereinigt, nochmals mit reinem Wasser ausgespült, darauf zu $^2/_3$ bis $^3/_4$ mit einer aus 2 Theilen Kochsalz, 8 Theilen farblosem Essig (durch Mischung von 1 Theil conc. Essig und 5 Theilen Wasser hergestellt) und 60 Theilen Wasser bereiteten Mischung gefüllt, dann mit einem Porcellanteller lose bedeckt einer der Siedehitze nahen Temperatur so lange ausgesetzt, bis ungefähr $^1/_4$ der Flüssigkeit verdampft ist. Man lässt dann erkalten, giesst in einen Setzkolben ab und fügt etwa ein gleiches Volum klares gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser zu — bei Abwesenheit von Blei zeigt sich keinerlei Färbung, gegenfalls tritt eine mehr oder weniger deutlich Bräunung und mit der Zeit wohl auch ein Niederschlag ein. Wenn diese Reaction eingetreten, so wird das Gefäss abermals in der oben erwähnten Weise gereinigt und dann nochmals in gleicher Weise geprüft — tritt die Reaction von Neuem ein, so ist die Glasur durch und durch schlecht beschaffen und das Gefäss zur

Aufnahme von Nahrungsmitteln untauglich. Bleibt aber die Reaction aus, so war nur der oberflächliche Ueberzug von schlechter Beschaffenheit und ist bei der ersten Behandlung beseitigt worden. — Glasuren auf eisernem Geschirr untersucht man in der Weise, dass man auf einen kleinen, mit einem Bleistift umzogenen Fleck der Glasur eine kleine Prise gepulverten Kalisalpeters und circa 15 Tropfen conc. reiner Schwefelsäure mit einem Glasstäbchen durchrührt, das Gefäss einen halben Tag bei Seite stellt, dann abspült (nicht abwischt) und die Stelle dann mit Schwefelammoniumflüssigkeit betupft. Eine schwarzbraune Färbung deutet auf Bleigehalt und giebt den Beweis, dass die Glasur zuviel Blei enthält, also grade nicht die beste ist (H. Hager).

Bleiische Farben.

Das Bleiweiss *(Cerussa)*, wenn echt: hydratisch- kohlensaures Bleioxyd, ist ein weisses, specifisch schweres, zusammenballendes Pulver, wird beim Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser oder verdünnter Schwefelammoniumflüssigkeit schwarz; eine kleine Probe davon auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, wird zunächst gelb, schmilzt dann und giebt Bleikügelchen. In in einem Reagircylinder gelind erwärmte offic. reine Salpetersäure eingetragen, wird es unter Brausen vollständig (wenn frei von Bleivitriol und Schwerspath) gelöst; die nachträglich mit Wasser verdünnte und, wenn nöthig, filtrirte Lösung verhält sich Reagentien gegenüber wie S. 137 u. 138 näher angegeben.

3) Bleivitriol oder schwefelsaures Bleioxyd, welches bei manchen chemischen Operationen als Nebenproduct gewonnen und nicht selten dem echten Bleiweiss beigemengt oder wohl auch ganz substituirt wird, ist äusserlich dem vorhergehenden ähnlich, verhält sich auch gegen verdünnte Schwefelammoniumflüssigkeit und beim Erhitzen auf der Kohle durch die Löthrohrflamme ziemlich gleich (doch wird es vor dem Schmelzen nicht gelb), wird jedoch durch verdünnte Salpetersäure nicht gelöst, wohl aber beim Eintragen in erwärmte verdünnte Kali- und Natronlauge (vgl. S. 138) und ebenso durch Digestion mit einem Uebermaasse von einer Auflösung von unterschwefeligsaurem Natron, wodurch es in unterschwefeligsaures Bleioxyd übergeführt wird, das in dem überschüssigen Natronsalz sich löst. Beide Lösungen gehen vollständig vor sich, wofern das Präparat frei ist von Schwerspath, und werden durch Schwefelwasserstoffgas und Schwefelammoniumflüssigkeit schwarz gefällt.

Mit weissem bleiischem Material bemalte oder überzogene, oder solches eingemengt enthaltende Gegenstände (z. B. Papier, Tapete, Visitenkarten, Oblaten, weisse Tusche) werden in Berührung mit verdünnter Schwefelammoniumflüssigkeit schwarz, und hinterlassen beim Einäschern in einem dünnen Porcellanschälchen oder einem Schälchen aus Eisenblech eine Asche, woraus Salpetersäure Blei aufnimmt.

4) Die bleiischen gelben und rothen Chromfarben werden in Berührung mit verdünnter Schwefelammoniumflüssigkeit schwarz; auf der Kohle mittelst des Löthrohres erhitzt, schmelzen sie, werden aber weniger leicht reducirt als die gleichfarbigen Bleioxyde, rasch dagegen bei vorgängigem Zusatze von etwas wasserleerem kohlensaurem Natron. Behufs näherer Prüfung der in der geschmolzenen Masse zerstreueten Metallkügelchen, schabt man nach dem Erkalten die Masse mit einem Messer ab, zerreibt dieselbe, ohne grossen Druck anzuwenden, in einem Achat- oder kleinen Porcellanmörser mit etwas Wasser und giesst vorsichtig die trübe Flüssigkeit vom Bodensatze ab. In diesem wird man nun leicht kleine Metallkörnchen erkennen, die sich unter dem Pistill leicht platt drücken lassen, und mit wenig Salpetersäure erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und filtrirt eine

Flüssigkeit liefern, welche die Reactionen einer Bleisalzlösung darbietet. — Wird etwas von dem farbigen Körper in in einem Reagircylinder erwärmte reine Salpetersäure eingetragen, so wird es gelöst, zwar schwierig, doch, wenn rein, vollständig (mehrentheils enthalten die Handelswaaren unlösliche Einmengungen, so Bleivitriol, Schwerspath) zu einer Flüssigkeit, welche röthlichgelb gefärbt erscheint und beim Verdünnen mit Wasser einen grossen Theil des Aufgelösten fallen lässt. Mit erwärmter verdünnter Aetzkalilösung geht die Auflösung noch leichter vor sich (beigemengter Schwerspath bleibt auch hier zurück), doch erscheint die alkalische Lösung nicht röthlichgelb, sondern citrongelb. Dieselbe wird durch ein grosses Uebermaass von Schwefelwasserstoffwasser, noch besser durch Schwefelammoniumflüssigkeit oder Natriumsulfhydratlösung schwarz gefällt, und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit erscheint nun grün gefärbt, in Folge der Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd. Diese für chromsäurehaltige gelbe, orange und rothe Präparate charakteristische Farbewandlung tritt auch sogleich ein, wenn der betreffende Gegenstand mit offic. reiner Salzsäure übergossen und unter Zutröpfeln von Weingeist erwärmt wird. Setzt man hierauf eine grössere Menge höchst rectificirten Weingeistes zu, sammelt den weissen Bodensatz in einem Filter, süsst mit Weingeist aus, spült den zurückgebliebenen Inhalt, nachdem das Filter mit einem Glasstabe durchstochen worden, mittelst der Spritzflasche in ein Kölbchen ein, fügt Aetzkalilösung zu und erwärmt, so geht der Körper ganz oder theilweise (bei Abwesenheit von Schwerspath) in Lösung über und die filtrirte alkalische Flüssigkeit wird nun durch Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium schwarz gefällt.

Erkennung bleiischer Chromfarbe.

Wenn die grüne Farbewandlung zwar eintritt, nicht aber die letztere Reaction (schwarze Fällung der alkalischen Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff), so hat man es mit keiner bleiischen Chromfarbe zu thun. Es kann chromsaurer Baryt (wenn gelb), chromsaures Wismuth (wenn orange), chromsaures Quecksilber (wenn roth) sein. — Im ersten Falle liefert die Löthrohrprobe keine Metallkügelchen; die grüne salzsaure Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, wohl aber durch verdünnte Schwefelsäure, da hinreichend Chlorbaryum in die weingeistige Flüssigkeit übergegangen ist, um eine Reaction zu bewirken. — Im zweiten Falle liefert die Löthrohrprobe spröde Metallkügelchen; es erleidet die weingeistige Flüssigkeit eine schwarze Fällung, wenn man etwas davon in Schwefelwasserstoffwasser tröpfelt, und wird der übrige Theil von der weingeistigen Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdunsten gelassen und zu dem Reste Wasser zugegeben, so fällt bei Anwesenheit von Wismuth basisches Chlorwismuth nieder. — Im dritten Falle endlich ist das Präparat nicht schmelzbar, liefert auch keine Metallkügelchen, wohl aber metallisches Quecksilber, wenn eine kleine Probe davon in einem trockenen schmalen Reagircylinder bis zum Glühen erhitzt wird. Auch enthält die grüne salzsaure Flüssigkeit Quecksilberchlorid in Lösung und ein damit benetztes Kupferblech wird amalgamirt.

Unterscheidung von nicht bleiischen.

Ist der fragliche Körper nicht die reine Malerfarbe, sondern ein gelb, orange oder roth gefärbter oder bemalter Gegenstand, so prüft man zunächst, ob derselbe durch längere Digestion mit verdünnter Schwefelammoniumflüssigkeit oder auch beim Betupfen damit sich schmutzig bräunlich-schwarz färbt. Ist solche Reaction eingetreten, so übergiesst man Abschnitzel oder Abschabsel von dem Gegenstande in einem Setzkölbchen mit einer Mischung aus gleichviel offic. reiner Salzsäure und Wasser, erhitzt bis zum Kochen, giebt schliesslich etwas Weingeist hinzu, erhitzt abermals bis zum Kochen und giebt auf ein Filter (eine grüne Färbung des Filtrats deutet auf eine Chromsäurefarbe). Man spült Kölbchen und Filter wiederholt mit heissem Wasser aus, lässt in das hierdurch stark verdünnte Filtrat Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen und stellt das Gefäss bedeckt durch mehrere Stunden bei Seite. Hat sich nach Verlauf dieser Zeit ein schwarzer Absatz gebildet, so wird die überstehende Flüssigkeit, welche bei ursprünglich vorhandener Chromsäure auch jetzt noch grün gefärbt erscheint,

Prüfung gefärbter Gegenstände auf Bleigehalt.

abgegossen, der Absatz in einem kleinen Filter gesammelt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgesüsst und nun wie S. 137 näher angegeben weiter geprüft. — Oder man übergiesst in einer kleinen Porcellanschaale mit ächter Porcellanglasur oder in einer Platinschaale eine Portion von dem Prüfungsobject mit einer angemessenen Menge von einer Mischung aus gleichviel offic. reiner Salpetersäure und dreifach-gewässerter reiner Schwefelsäure und erhitzt im Freien oder unter gutem Abzuge, bis keine Salpetersäuredämpfe mehr entweichen. Man lässt erkalten, übergiesst den Rückstand vorsichtig mit Wasser, spült alles in ein Becherglas oder Setzkölbchen ein, lässt absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit, welche bei vorhandener Chromsäure röthlich gelb gefärbt erscheint, ab, übergiesst von Neuem mit Wasser u. s. w. bis das Abfliessende kaum noch sauer reagirt, und kocht endlich den Rückstand, wenn ein solcher verblieben, mit verdünnter Kalilauge aus. Die nachträglich mit mehr Wasser verdünnte und klar abgegossene oder abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wird mit Schwefelammoniumflüssigkeit oder Natriumsulfhydratlösung versetzt — bei Gegenwart von Blei entsteht in letzter Instanz ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei. Ist ein solcher Niederschlag nicht entstanden, folglich Blei nicht vorhanden, so dürfte es nothwendig erscheinen (wenn nämlich der fragliche Gegenstand durch verdünnte Schwefelammoniumflüssigkeit geschwärzt wurde), die abgegossene schwefelsaure Flüssigkeit einer weitern Prüfung auf anderweitige Metalle (Wismuth, Quecksilber) zu unterwerfen. Man versetzt dieselbe mit Aetznatronlösung bis zur alkalischen Reaction und giebt dann Natriumsulfhydratlösung hinzu. — Bei Vorhandensein von Wismuth geht die anfänglich weisse Trübung in eine schwarze über und allmälig entsteht ein ähnlicher Niederschlag; bei Vorhandensein von Quecksilber entsteht ein solcher Niederschlag erst, wenn in die alkalische Mischung Schwefelwasserstoffgas bis zur völligen Sättigung einströmen gelassen wird. — Wenn es sich übrigens bei solcher Prüfung wesentlich nur um die Ermittelung etwaigen Bleigehalts des farbigen Gegenstandes (Papier, Tapete, Tusche, Oblate, farbiger Ueberzug von Spiel- und Conditorwaaren, Wachskerzen u. s. w.) handelt, so genügt es mehrentheils, etwas davon in einem Schälchen von Eisenblech einzuäschern, den Rückstand in einem Reagircylinder mit offic. reiner Salpetersäure zu erwärmen, dann nach Zusatz von etwas Wasser zu filtriren, das Filtrat mit Aetzkalilösung in Ueberschuss zu versetzen, die Mischung, wenn nöthig, abermals zu filtriren und nun Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammoniumflüssigkeit zuzugeben. Oder man behandelt die Asche unmittelbar mit verdünnter Aetzkali- oder Aetznatronlösung, verdünnt dann noch weiter mit Wasser, filtrirt und prüft das Filtrat mit Schwefalemmoninmflüssigkeit. Wenn bei dieser letztern Prüfung zwar kein schwarzer, wohl aber ein weisser Niederschlag erfolgt, so deutet dieser auf Zink.

Vorkommen von bleihaltiger Butter.

Es ist auch der Fall vorgekommen, dass Fett, um demselben das Aussehen von Butter zu geben, und dass sehr blasse Butter durch bleiisches Chromgelb gefärbt worden. Zur Constatirung solchen Betrugs ist es am zweckmässigsten, die fragliche fettige Substanz zunächst im geschmolzenen Zustande an einen warmen Ort bei Seite zu stellen, dann abzugiessen und den Absatz mit Aether zu behandeln, wodurch das Fett vollends entfernt wird, das mineralische Farbemittel aber zurückbleibt und nun leicht weiter geprüft werden kann.

Erkennung bleiischen Chromgrüns.

5) Bleiisches Chromgrün, ein Gemisch aus bleiischem Chromgelb und Berlinerblau, wird als solches am schnellsten erkannt an dem Verhalten beim Uebergiessen und gelinden Erwärmen mit verdünnter Aetzkalilösung — die grüne Farbe geht in eine rostfarbene über und das nachträglich mit Wasser verdünnte und filtrirte Gemisch giebt ein gelb gefärbtes Filtrat, worin bei Anwesenheit von Blei Schwefelwasserstoff oder Schwefelammoniumflüssigkeit oder Natriumsulfhydratlösung einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei (vgl. S. 137) veranlassen; wird die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure schwach angesäuert, gelind erwärmt, um den Schwefelwasserstoff auszutreiben, und dann mit Eisenoxydlösung geprüft, so entsteht eine blaue Trübung.

Ist das Prüfungsobject ein bemalter, bedruckter oder gefärbter Gegenstand, so verfährt man in gleicher Weise. Man digerirt Abschnitzel oder Abschabsel

davon mit stark verdünnter Kalilauge in gelinder Wärme, filtrirt, prüft das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und, bei entstandenem Niederschlage, die von Neuem abfiltrirte Flüssigkeit nach schwacher Ansäuerung mit Salzsäure und Austreibung des Schwefelwasserstoffs mit Eisenoxydlösung. — Man kann auch etwas von dem Prüfungsobjecte in einem Schälchen aus Eisenblech einäschern. War das Färbematerial bleiisches Chromgrün, so ist der Rückstand bleioxyd-, eisenoxyd- und chromoxydhaltig. Durch Auskochen zunächst mit verdünnter Aetzkalilösung kann das Bleioxyd, sodann durch Salzsäure das Eisenoxyd ausgezogen und beide in den betreffenden Flüssigkeiten, das erstere durch Schwefelammonium, das zweite durch gelbes Blutlaugensalz nachgewiesen werden. Wird nun der Rückstand nach diesen beiden Auszügen getrocknet, mit etwas kohlensaurem Natron und Salpeter gemengt und auf Platinblech umgeschmolzen, so erscheint die erkaltete Schmelze gelb und giebt mit Wasser eine gleich gefärbte Flüssigkeit.

Anderweitige technisch angewandte Bleipräparate.

Wenn die eine oder die andere alkalische Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser, Schwefelammoniumflüssigkeit oder Natriumsulfhydratlösung nicht schwarz gefällt wird, so enthält das Farbematerial kein Blei, und es ist der gelbe Gemengtheil wahrscheinlich chromsaurer Baryt.

6) Casslergelb (eine Varietät wird mit dem Namen Turner's Gelb, auch Patentgelb bezeichnet) ist eine wasserleere Verbindung aus Bleioxyd und Chlorblei, erscheint als feines spec. schweres gelbes Pulver, giebt beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthröhre einen weissen Rauch und Metallkörner, welche, erkaltet, weich und schneidbar sind; wird von Salpetersäure farblos gelöst, die mit Wasser verdünnte und, wenn nöthig, filtrirte Lösung giebt beim Eintröpfeln in etwas sehr verdünnte Höllensteinlösung einen käsigen weissen Niederschlag (Chlorsilber). Ganz ähnlich verhält sich das Pattinson'sche Bleiweiss, welches eine Verbindung von Bleioxydhydrat mit Chlorblei ist.

7) Neapelgelb besteht wesentlich aus antimonsaurem Bleioxyd, ist ein feines specif. schweres Pulver von gelber bis orangegelber Farbe; auf der Kohle in der innern Löthrohrflamme erhitzt, schmilzt es, giebt einen weissen Rauch und schliesslich Metallkörner, welche, erkaltet, spröde sind, aus Antimonblei bestehen und, mit offic. Salpetersäure erwärmt, oxydirt und unter Zurücklassung von oxydirtem Antimon gelöst werden. Von offic. Salpetersäure wird Neapelgelb nur schwierig und unvollständig aufgenommen, die mit Wasser verdünnte und filtrirte Flüssigkeit ist farblos, giebt mit Schwefelsäure eine weisse, mit viel Schwefelwasserstoffwasser eine schwarze Fällung.

8) Bleizucker (essigsaures Bleioxyd) ist ein weisses krystallisirtes Salz, wird durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz; auf der Kohle mittelst des Löthrohres erhitzt, schmilzt es leicht, giebt entzündliche Dämpfe aus und zuletzt auch Metallkügelchen, welche, erkaltet, unter dem Hammer sich abplatten; wird von Wasser reichlich gelöst zu einer wasserklaren oder mehrentheils weisslichtrüben Flüssigkeit, welche gegen Schwefelwasserstoffwasser, verdünnte Schwefelsäure und Aetzkaliflüssigkeit, wie S. 138 angegeben, sich verhält. Wird etwas davon in einem Kelchglase mit conc. Schwefelsäure übergossen und mit einem Glasstabe zerrührt, so ist sogleich ein deutlicher Geruch nach Essigsäure wahrnehmbar.

9) Bleisalpeter (salpetersaures Bleioxyd) ist ein weisses specif. schweres krystallisirtes Salz, wird in Berührung mit Schwefelwasserstoffwasser schwarz; auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, zerstiebt es nach allen Seiten; ist es jedoch vorher fein zerrieben worden, so schmilzt

es unter Ausgabe gelber Dämpfe (dies geschieht auch beim Erhitzen in einem trockenen Reagircylinder) und mit Funkensprühen und liefert Metallkörner, welche unter dem Hammer sich abplatten. In Wasser ist es reichlich löslich; die Lösung verhält sich Reagentien gegenüber wie S. 137 u. ff. angegeben.

Ermittelung von Blei in organischen Gemengen.

Aufsuchung von Blei in Flüssigkeiten,

§ 71. *a*) Ist das Prüfungsobject eine Flüssigkeit (Bier, Wein, Essig, verdünnte wässerige Salz- oder Zuckerlösung u. dgl.) und die Prüfung speciell auf Blei gerichtet, so wägt man eine bestimmte Menge davon in einem Setzkolben ab, verdünnt, wenn nöthig, noch mit etwas Wasser, giebt ein wenig Salzsäure hinzu, lässt Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen, verschliesst den Kolben und stellt ihn durch 12 bis 24 Stunden bei Seite. Hat sich nach Verlauf dieser Zeit ein Bodensatz gebildet, so giesst man die überstehende Flüssigkeit soweit wie thunlich davon ab, sammelt den Bodensatz in einem kleinen Filter, süsst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, bis das Abfliessende nicht mehr auf blaues Lackmuspapier reagirt, durchsticht dann das Filter mit einem Glasstabe und spült den Inhalt mittelst der Spritzflasche in ein mehr tiefes als flaches Schälchen mit echter Porcellanglasur ein. Man lässt wiederum absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit behutsam ab, giebt auf den Rückstand offic. reine Salpetersäure und lässt auf dem Wasserbade eintrocknen. Man nimmt den Rückstand mit heissem Wasser auf, filtrirt und prüft das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure — ein bald oder allmälig sich einstellender weisser Niederschlag kann unter diesen Verhältnissen nur schwefelsaures Bleioxyd sein und kann zur quantitativen Bestimmung des Bleies benutzt werden (vgl. S. 138).

in consistenten Gegenständen.

b) Ist das Prüfungsobject consistent (z. B. Mehl, Brot, Käse, Schnupftabak, Eingeweidetheile) und soll, bei Abwesenheit von Blei, die Untersuchung auch auf Metallgifte anderer Art ausgedehnt werden, so verfahre man damit zunächst ganz in derselben Weise wie bei der Prüfung auf arsenige Säure durch Ueberführung in Chlorarsen (§ 54, S. 111). Das Destillat wird zur Prüfung auf Arsen verwandt. Der Rückstand im Kolben wird mit heissem Wasser verdünnt, in einen Setzkolben abfiltrirt, Kolben, Filter und dessen Inhalt mit heissem Wasser nachgespült und auf letzteren so lange Wasser nachgegossen, bis das Abfliessende nicht mehr sauer reagirt (das Filter mit dem, was darin zurückgeblieben (α), wird bei Seite gestellt, da möglicher Weise eine weitere Untersuchung desselben als nothwendig sich herausstellen könnte). In das gesammte vereinigte saure Filtrat lässt man nun Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen, verschliesst den Kolben und stellt denselben durch 24 Stunden bei Seite. Nach Verlauf dieser Zeit wird die Flüssigkeit von dem Bodensatze klar abgegossen, letzterer in einen kleineren Kolben übergegossen, schwefelwasserstoffhaltiges Wasser aufgegeben, wiederum absetzen gelassen, abgegossen und diese Operationen noch 1—2 mal wiederholt. Auf den also gut ausgewaschenen Absatz giebt man nun reine Aetzkalilösung bis zur stark alkalischen Reaction, lässt Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen, füllt das Kölbchen mit Wasser voll, verschliesst es mit einem Korke, schüttelt und lässt absetzen. Die alkalische Flüssigkeit (β) wird

klar abgegossen und, wenn erforderlich, in der in § 56. a. beschriebenen Weise auf Antimon und Zinn geprüft; der Bodensatz dient zur Prüfung auf Blei (event. Quecksilber, Kupfer, Wismuth, vgl. § 56. b.) und, wenn vorhanden, zu dessen quantitativer Bestimmung (vgl. § 67. S. 137).

Wenn die eben erwähnten Versuche nach keiner Richtung hin ein Resultat ergeben, so kann es wohl unter Umständen nöthig erscheinen, den von der salzsauren Flüssigkeit nicht aufgenommenen und nach dem Abfiltriren dieser letztern im Filter verbliebenen Rückstand (oben mit *a* bezeichnet) noch einer weitern Prüfung auf Blei, welches, weil in verdünnter Salzsäure wenig löslich, darin in der Form von schwefelsaurem Bleioxyd zurückgeblieben sein könnte, zu unterwerfen. Zu diesem Behufe zerreibt man das Filter mit dem noch feuchten Inhalt in einem Porcellanmörser oder einer Porcellanschaale mit nahehin dem gleichen Gewichte reinen krystallisirten kohlensauren Natrons so genau als möglich, trocknet dann das Gemisch sehr scharf aus, giebt es in einen irdenen Tiegel (bei geringem Betrage des Gemisches benutzt man einen Porcellantiegel, bei grösserem Betrage einen Chamotteticgel), erhitzt letztern bei aufgesetztem Deckel entweder über der Gas- oder Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge oder in einem kleinen Ofen zwischen Kohlen sehr allmälig und fährt damit fort bis der Inhalt des Tiegels vollständig verkohlt erscheint, jedenfalls aber unter Vermeidung starker Glühehitze, wodurch etwa vorhandenes reducirtes Blei verflüchtigt werden könnte. Nach dem Erkalten wird die verkohlte Masse herausgenommen, in einer mehr tiefen als flachen Porcellanschaale mit Ausguss fein zerrieben, dann mit heissem Wasser aufgenommen. Man lässt absetzen, giesst die klare Flüssigkeit ab, giebt von Neuem Wasser auf, lässt wiederum absetzen u. s. w., bis eine alkalische Reaction nicht mehr wahrzunehmen ist. Der Rückstand wird im Schälchen getrocknet, darauf offic. reine Salpetersäure hinzugegeben, diese bei gelinder Wärme darüber abgedunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit filtrirt. Das Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt — bleibt die Mischung auch nach längerer Zeit ungetrübt, so ist kein Blei vorhanden. Ist aber ein weisser Niederschlag entstanden, so kann dieser wohl schwefelsaures Bleioxyd sein (unter den obwaltenden Verhältnissen aber auch schwefelsaurer Baryt) und muss nach dieser Richtung hin näher geprüft werden. Man lässt zu diesem Zwecke den Niederschlag absetzen, giesst die saure Flüssigkeit ab, giebt etwas verdünnte Aetzkalilösung auf den Bodensatz, erwärmt, giesst ab und prüft die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammoniumflüssigkeit — bei Vorhandensein von schwefelsaurem Bleioxyd wird dieses von der Aetzkalilösung aufgelöst und daraus dann durch den Schwefelwasserstoff als schwarzes Schwefelblei ausgefällt. Hat sich im Vorhergehenden kein Blei ergeben, so erübrigt es noch, die durch verdünnte Schwefelsäure nicht getrübte oder, wenn getrübt, klar abgegossene oder abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure zu prüfen — eine hierbei eintretende weisse käsige Trübung würde auf Silber hinweisen, wenn z. B. eine Vergiftung durch ein Silberoxydsalz stattgefunden hätte (vgl. § 93).

Man kann übrigens auch die Destillation umgehen, das Prüfungsobject mit verdünnter Salzsäure und chlorsaurem Kali in der in § 58 beschriebenen Weise behandeln und mit der gewonnenen Flüssigkeit wie oben angegeben verfahren. Arsen würde unter solchen Verhältnissen in der mit β bezeichneten alkalischen Flüssigkeit aufzusuchen sein.

§ 72. In besonderen seltenen Fällen, wo die eine oder die andere Behandlung mit Salzsäure mit Schwierigkeiten und Unannehmlichkeiten verbunden sein würde, z. B. bei grösseren Massen von fauligen Leichentheilen u. dgl., kann auch das in § 60 beschriebene Verfahren von Wöhler zur Aufsuchung von Arsen unter ähnlichen Verhältnissen eingeschlagen werden. Die schliesslich nach Austreibung aller Salpetersäure verbliebene schwefelsaure Salzmasse wird in solchem Falle vollständig mit Wasser aufgenommen, das Ganze in einen Setzkolben von angemessenem Rauminhalt gegeben, sorgfältig nachgespült und durch mehrere Tage an einem mässig warmen

Orte zum Absetzen stehen gelassen. Man giesst hierauf die klare Flüssigkeit ab, spült den Bodensatz in einen kleinen Setzkolben ein, lässt wiederum absetzen, giesst ab, giebt frisches Wasser auf u. s. w., bis eine saure Reaction des Aussüsswassers sich nicht mehr wahrnehmen lässt. Man giebt nun etwas verdünnte Aetzkali- oder Aetznatronlösung auf den Bodensatz, erwärmt bis zum Kochen, lässt erkalten und absetzen und prüft die klar abgegossene Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff — bei Anwesenheit von Blei entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei.

Ist die eben beschriebene Prüfung ohne Erfolg geblieben, und soll die Prüfung nicht ausschliesslich auf Blei sich beschränken, sondern bei dessen Abwesenheit auch auf andere giftige Metalle ausgedehnt werden, so wird die von dem weissen Bodensatze (welcher bei Abwesenheit von Blei kaum etwas anderes als Kieselsäure, aus dem Schmelzgefässe herrührend, ist, möglicher Weise aber auch Antimonsäure oder schwefelsaure alkalische Erde enthalten kann) abgegossene schwefelsaure Flüssigkeit weiter, wie in § 60, S. 123 angegeben, näher untersucht.

Prüfung von Haarschwärzungsmitteln auf Bleigehalt.

Sehr häufig werden Haarschwärzungsmittel ausgeboten und empfohlen, welche im Wesentlichen Bleioxyd und ein alkalisches Auflösungsmittel desselben (mehrentheils Kalkhydrat oder gelöschter Kalk) enthalten, und bereits zu Vergiftungen Veranlassung gegeben haben (vgl. Wiggers's Jahresber. 1871. S. 535 und Virchow's Archiv, B. 18, S. 177). Zur Erkennung des Bleies in solchen Mitteln genügt es mehrentheils, etwas davon mit Wasser auszukochen und die klare abgegossene oder, bei Anwesenheit fettiger Substanz, durch ein zuvor benässtes Filter abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser zu vermischen — es entseht ein schwarzer Niederschlag. Oder man digerirt etwas davon mit verdünnter Essigsäure (conc. Essig), verdünnt dann mit Wasser, filtrirt durch ein zuvor benässtes Filter, fällt mit Schwefelwasserstoffgas und prüft die abfiltrirte Flüssigkeit mit Kleesäure auf Kalk.

4. Wismuthgifte.

Wismuth.

§ 73. Wismuth findet in Künsten und Gewerben verhältnissmässig nur eine beschränkte Anwendung. Man benutzt es im metallischen Zustande zur Darstellung leicht schmelzbarer Legirungen, welche eben ihres niedrigen Schmelzpunctes wegen zum Abklatschen von Holzschnitten, Druckformen, Stereotypen u. s. w. sich eignen. Als Oxyd wird es als Flussmittel bei der Porcellanmalerei und auch als Zusatz zu Glasflüssen angewandt. In der Form von basisch-salpetersaurem Salze dient es als Arzneimittel und zuweilen auch als Schminke (Perlweis), doch besteht letzteres nicht selten aus Wismuthoxychlorid (basisches Chlorwismuth). Die letztere Anwendung beider Präparate ist aber eine durchaus unpassende.

Das metallische Wismuth ist leicht erkenntlich an seinen physischen Eigenschaften, nämlich: hohes specifisches Gewicht (9,7 bis 9,9), röthlichgrauweisse Farbe, krystallinisches Gefüge, Sprödigkeit und leichte Pulverisirbarkeit; ferner an seinem Verhalten beim Erhitzen einer Probe auf der Kohle vor dem Löthrohre: es schmilzt sehr leicht (264° C.) und beschlägt die Kohle mit gelbem Oxyd; endlich an dem Verhalten gegen

Salpetersäure. Wird nämlich etwas von dem zerriebenen Metall in einen Reagircylinder, worin zuvor etwas offic. reine Salpetersäure gegossen und gelind erwärmt worden, eingetragen, so wird es unter Auftreten von gelben Dämpfen rasch oxydirt und, bei Abwesenheit von Zinn und Antimon, vollständig aufgenommen. Wird etwas von der klaren Lösung in mässig verdünnte Schwefelsäure getröpfelt, so entsteht bei Abwesenheit von Blei keine Trübung, wohl aber wenn von der Lösung in reines Wasser getröpfelt wird, und noch mehr, wenn diesem Wasser vorher ein Tropfen Salzsäure oder Kochsalzlösung zugesetzt worden (doch kann ein vorhandenes grosses Uebermaass von Salpetersäure beide Reactionen wohl auch verhindern); durch mehr Salzsäure wird, bei Abwesenheit von Silber und Quecksilberoxydul, die Trübung wieder aufgehoben. Schwefelwasserstoffwasser fällt die salpetersaure und die salzsaure Lösung schwarz. — Verdünnte Aetzkalilösung fällt die salpetersaure Wismuthlösung weiss, ein Ueberschuss des Alkalis löst den Niederschlag nicht auf, die abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wird somit bei Abwesenheit von Blei und Zink durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert — eine Schwärzung und allmälige Fällung würde auf Bleigehalt, eine weisse auf Zink hinweisen.

Erkennung des Wismuths als solches.

§ 74. Das Wismuthoxyd ist ein blassgelbes schweres Pulver; auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, schmilzt es leicht, verdampft nicht, giebt auch keine farbigen Dämpfe aus; — das basische salpetersaure Wismuthoxyd (*Magisterium Bismuthi, Bismuthum nitricum praecipitatum*, *Bismuthum subnitricum*, *Subnitras bismuthicus*) ist weiss, krystallinisch, giebt beim Erhitzen auf der Kohle oder auch in einem trockenen Reagircylinder gelbe saure Dämpfe aus und schmilzt. — Das basische Chlorwismuth ist weiss, krystallinisch, wird beim Erhitzen auf der Kohle oder in einem trockenen Reagircylinder gelb, schmilzt und giebt weisse Dämpfe aus. — Mit Soda gemengt und auf der etwas ausgehöhlten Kohle mittelst der innern Löthrohrflamme erhitzt, liefern alle drei Präparate Metallkugeln, welche nach dem Erkalten sich spröde zeigen und gegen Salpetersäure sich wie oben angegeben verhalten. — Mit Schwefelwasserstoffwasser übergossen färben sich die genannten Präparate schwarz; unmittelbar in erwärmte offic. reine Salpetersäure eingetragen, gehen sie leicht in Lösung über und letztere verhält sich wie oben von der Lösung des Metalls angegeben. Die salpetersaure Lösung des basischen Chlorwismuths giebt ausserdem mit Höllensteinlösung einen reichlichen weissen käsigen Niederschlag (Chlorsilber), welcher durch überschüssige Salpetersäure nicht gelöst wird.

Arzneilich u. technisc benutzte Wismuth-präparate.

§ 75. Der durch Schwefelwasserstoff in Wismuthlösung hervorgebrachte schwarzbraune Niederschlag ist Schwefelwismuth und als solches an nachstehendem Verhalten erkenntlich. Wird es in einem kleinen Filter gesammelt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgesüsst, darauf aus dem durchstochenen Filter mittelst der Spritzflasche in eine mehr tiefe als flache Porcellanschaale oder in ein kleines Becherglas abgespült, absetzen gelassen, das überstehende Wasser davon abgegossen, officinelle reine Salpetersäure aufgegeben und im Wasserbade wieder verdunstet, so wird es unter Abscheidung von Schwefel oxydirt. Der trockene Rückstand erscheint weiss und wird von Wasser nicht aufgenommen. Wird letzteres wieder klar abgegossen und mit verdünnter Schwefelsäure geprüft, so ent-

Ueberführung in Schwefelwismuth und

in basisches Chlorwismuth behufs quantitativer Bestimmung.

steht bei Abwesenheit von Blei keine Trübung. Derselbe Rückstand wird auch durch Salmiakgeist nicht aufgenommen und letzterer nicht blau gefärbt (Abwesenheit von Kupfer). Wird aber der von Wasser und Salmiakgeist nicht aufgenommene Rückstand mit wenig offic. reiner Salzsäure, welche mit gleichviel Wasser verdünnt ist, übergossen und gelinde erwärmt, so wird er gelöst. Wird die Lösung mit etwas starkem Weingeist verdünnt, auf ein Filter gegossen und das Filtrat in ein Setzkölbchen, worin Wasser enthalten ist, abfliessen gelassen, so entsteht alsbald eine weisse Trübung und allmälig sammelt sich ein weisser Niederschlag (basisches Chlorwismuth $BiCl^3 2BiO^3 = 784,5$) am Boden. Dieser Niederschlag kann zur quantitativen Bestimmung des vorhandenen Wismuths benutzt werden. Zu diesem Behufe wird der Niederschlag in einem tarirten, dann benässten Filter gesammelt, mit Wasser ausgesüsst, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, darauf bei der Temperatur des kochenden Wassers getrocknet und dann gewogen. Das Gewicht durch 1,245 getheilt ergiebt die entsprechende Menge metallischen Wismuths, und letztes mit 1,404 multiplicirt die entsprechende Menge *Magisterium Bismuthi*. — Wird der weisse Niederschlag von basischem Chlorwismuth in dem Kölbchen absetzen gelassen, die überstehende Flüssigkeit abgegossen, dann ein Auflösung von kohlensaurem Natron und etwas Traubenzucker oder Milchzucker hinzugegeben und das Gemisch im Wasserbade unter zuweiligem Umschütteln längere Zeit erwärmt, so färbt sie die Flüssigkeit braun und die Farbe des weissen Niederschlages geht in grauschwarz über, indem hierbei die Wismuthverbindung zu Metall reducirt wird (R. Böttger).

Reduction d. Schwefelwismuths zu Metall.

Erhitzt man in einem kleinen eisernen Löffel gewöhnliches (stengeliges) Cyankalium über der Weingeist- oder Gaslampe bis zum Schmelzen und trägt das wohlgetrocknete Schwefelwismuth ein, so wird es zu Metall reducirt, welches bei Aufnahme der erkalteten Masse mit Wasser in Gestalt von grössern oder kleinern zerreiblichen Kügelchen zurückbleibt. Aehnlich verhält sich bei gleicher Behandlung basisches Chlorwismuth. Basisches salpetersaures Wismuthoxyd darf jedoch niemals mit Cyankalium geschmolzen werden, denn es würde dabei eine heftige und gefährliche Verpuffung eintreten, wie unter gleichen Verhältnissen mit allen salpetersäurehaltigen Körpern.

Ermittelung von Wismuth in organischen Gemengen.

Aufsuchung von Wismuth in organischen Gemengen.

§ 76. Sollen Arzneimischungen, Speisen, Leichentheile u. dgl. auf Wismuthgehalt untersucht werden, so kann man damit genau so verfahren, wie in § 71, S. 146 u. 147 behufs der Aufsuchung von Blei angegeben. In dem in der salzsauren oder salpetersauren Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlage ist das Wismuth, wenn es überhaupt vorhanden war, als Schwefelwismuth enthalten. Beim Eintrocknen dieses Niederschlages mit offic. reiner Salpetersäure und nachheriger Behandlung des Rückstandes mit Wasser (besser mit einer verdünnten wässerigen Lösung von salpetersaurem Ammon = 1 : 500) behufs Ausziehung allen etwa vorhandenen salpetersauren Bleioxyds bleibt Wismuth als basisches salpetersaures Salz zurück. Man lässt das Ungelöste in der Schaale oder dem Becherglase abermals eintrocknen, übergiesst dann zunächst mit wenig offic. reiner Salzsäure, erwärmt gelinde, fügt darauf etwas stärksten Wein-

geist hinzu und filtrirt in einen Setzkolben ab, worin viel Wasser enthalten ist — bei Anwesenheit von Wismuth entsteht eine weisse Trübung und allmälig ein weisser Niederschlag von basischem Chlorwismuth, womit man wie oben (S. 150) angegeben verfährt. — Bei Befolgung der in § 60 beschriebenen Untersuchungsmethode geht Wismuth, wenn es vorhanden, in die schwefelsaure Flüssigkeit über und wird bei deren Behandlung mit Schwefelwasserstoff ebenfalls als Schwefelwismuth niedergeschlagen. Es ist daher auch a. a. O. hierauf Rücksicht genommen.

5. Kupfergifte.

Kupfer.

§ 77. Kupfer erfährt in Künsten und Gewerben die mannigfaltigste Anwendung und zwar sowohl im metallischen Zustande, theils allein theils mit andern Metallen legirt (so mit Zink im Messing, mit Zink und Nickel im Neusilber, mit Zinn in der Bronze, mit Silber im Münz- und Bijouteriesilber), als auch im Zustande chemischer Verbindung mit nichtmetallischen Körpern, so besonders mit Sauerstoff und Säure in den Kupfersalzen, wovon manche den wesentlich färbenden Bestandtheil sehr vieler grüner und blauer Maler- und Anstrichfarben ausmachen.

Das metallische Kupfer (specif. Gewicht sehr nahe 9) ist als solches leicht zu erkennen an seiner eigenthümlichen rothen Farbe, welche es mit keinem andern Metalle gemein hat, seiner Dehnbarkeit, Nichtflüchtigkeit und seinem Verhalten vor dem Löthrohre auf der Kohle — es schmilzt schwer (über 1000° C.) und veranlasst eine smaragdgrüne Färbung des Flammensaums — und gegen Salpetersäure. Mit etwa der 9 bis 10fachen Menge offic. reiner Salpetersäure in einem Reagircylinder übergossen und gelind erwärmt, wird es unter Auftreten gelber Dämpfe rasch oxydirt und als salpetersaures Kupferoxyd gelöst (etwa vorhandenes Zinn und Antimon bleiben als Oxyd ungelöst zurück) zu einer blauen Flüssigkeit, welche gegen gewisse Reagentien wie nachstehend sich verhält:

Dessen Ueberführung in Schwefelkupfer.

1) Schwefelwasserstoff ruft auch bei grosser Verdünnung eine braunschwarze Färbung und allmälig einen ähnlichen Niederschlag von Schwefelkupfer hervor (die der Farbe nach einigermaassen ähnliche saure Nickellösung wird durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert).

Das Schwefelkupfer ist in Lösungen von Schwefelkalium und Schwefelnatrium nicht löslich, wohl aber etwas in Schwefelammoniumflüssigkeit, so dass es mit letzterer digerirt ein Filtrat liefert, welches beim Ansäuern mit Salzsäure nicht einen reinweissen (Schwefel), sondern einen missfarbigen gelblich-bräunlichen Niederschlag (Schwefel mit einer Spur Schwefelkupfer) giebt, welchen man leicht für schwefelarsen- oder schwefelzinnhaltig halten könnte. Es ist daher auch unter allen Umständen gerathen, sich zum Ausziehen eines durch Schwefelwasserstoff in einer sauren Flüssigkeit erzeugten dunkeln Niederschlags nicht des Schwefelammoniums, sondern des Kalium- oder Natriumsulfhydrats zu bedienen. — Wird der Schwefelkupferniederschlag in einem mehr tiefen als flachen Porcellanschälchen oder Becherglase mit etwas offic. reiner Salpetersäure übergossen und diese bei gelinder Wärme darüber abdunsten gelassen, so wird das Schwefelkupfer unter Ausscheidung von Schwefel in salpetersaures Kupferoxyd übergeführt. Der trockene Rückstand erscheint daher grünlich blau gefärbt und wird

Erkennung d. Schwefelkupfers als solches und dessen Benutzung zu quantitativer Bestimmung des Kupfers.

von Salmiakgeist mit tief blauer Farbe aufgenommen. — Durch offic. reine Salzsäure allein wird der Schwefelkupferniederschlag weniger leicht zersetzt, sehr schnell aber bei nachträglichem Hinzutröpfeln einer Auflösung von chlorsaurem Kali und Erwärmen. — Von einer Cyankaliumlösung wird Schwefelkupfer sehr rasch aufgenommen und unterscheidet sich hierdurch von ähnlichen Metallniederschlägen, so Schwefelwismuth, Schwefelblei und Schwefelquecksilber.

Der durch Schwefelwasserstoff in der salpetersauren Kupferoxydlösung erzeugte Schwefelkupferniederschlag ist in Berührung mit der Luft leicht oxydirbar, kann daher nicht wohl zur quantitativen Bestimmung des Kupfers benutzt werden. Man muss zu diesem Zwecke die salpetersaure Lösung zunächst mit einer angemessenen Menge Schwefelsäure versetzen, dann verdunsten, um alle Salpetersäure auszutreiben, den Rückstand mit Wasser aufnehmen und in die bis zum Sieden erhitzte Flüssigkeit nun Schwefelwasserstoffgas bis zur vollständigen Ausfällung einströmen lassen. Das unter solchen Verhältnissen erzeugte Schwefelkupfer ($CuS = 47,7$) ist weit dichter, kann in einem tarirten Filter gesammelt, mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen und ohne sich zu oxydiren getrocknet werden (Fr. Mohr). Das Gewicht durch 1,505 getheilt ergiebt die entsprechende Menge reinen Kupfers.

Bei Anwesenheit von organischen Stoffen in einer sauren Flüssigkeit wird die vollständige Ausfällung etwa vorhandenen Kupfers durch Schwefelwasserstoff sehr verzögert, daher es in solchem Falle angezeigt ist, die schwefelwasserstoffhaltige Mischung wohl verschlossen durch mehrere Tage bei Seite zu stellen. Anderseits kann aber auch unter solchen Verhältnissen die vollständige Abscheidung des Schwefelkupfers u. a. dadurch sehr beschleunigt werden, dass man in die schwefelwasserstoffhaltige Mischung etwas zu diesem Zwecke zubereitetes gröbliches Kohlenpulver giebt (Lindenholzkohlenpulver vom Korn des Senfsaamens oder etwas darüber, wovon auch der feinere Staub abgesiebt worden, wird mit verdünnter Salzsäure digerirt, darauf mit Wasser ausgesüsst und wieder getrocknet) und wiederholt damit schüttelt. Der kohlige Absatz wird nach 4 bis 6 Stunden in einem Filter gesammelt, durch wiederholtes Aufgiessen von schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgesüsst, dann aus dem Filter in eine Schaale gegeben, mit verdünnter Salzsäure und etwas chlorsaurem Kali eine Zeit lang erwärmt, darauf auf dasselbe Filter zurückgebracht und darin durch wiederholtes Aufgiessen von Chlorwasser ausgewaschen. Das gesammte Filtrat wird im Freien oder unter gutem Abzuge fast bis zur Trockene abgedunstet, der Rückstand mit verdünntem Salmiakgeist aufgenommen, filtrirt und von dem, bei Anwesenheit von Kupfer, bläulich gefärbten Filtrate, nach schwacher Ansäuerung mit verdünnter Schwefelsäure, ein aliquoter Theil zur Prüfung mit gelbem Blutlaugensalz und mit einem Eisenstab oder beschickten Platinblech (vgl. 3 u. 4) verwendet. Der Ueberrest kann zur quantitativen Bestimmung, wenn solche gewünscht wird, benutzt werden, indem man zu diesem Zwecke in die bis zum Sieden erhitzte Lösung Schwefelwasserstoffgas einströmen lässt u. s. w.

Weitere Reagentien auf Kupfer.

2) Salmiakgeist färbt die fast bis zur Farblosigkeit verdünnte Lösung noch sichtbar blau, wenn es derselben in einigem Uebermaasse zugesetzt wird, auch erleidet die blaue ammoniakalische Flüssigkeit durch Hinzugeben von Aetzkali- oder Aetznatronlösung keine Trübung (Unterschied von einer ähnlichen Nickellösung, welche unter solchen Verhältnissen hellgrün gefällt wird), giebt aber nach vorgängiger schwacher Ansäuerung durch verdünnte Schwefelsäure beim Zutröpfeln aufgelösten gelben Blutlaugensalzes die unter 3 beschriebene Reaction (weiterer Unterschied von der sauren Nickellösung, worin das eben genannte Reagens einen grünlich weissen Niederschlag veranlasst).

3) Gelbes Blutlaugensalz bewirkt bei sehr grosser Verdünnung der sauren Flüssigkeit eine röthliche Färbung, bei minder grosser Verdünnung einen bräunlich rothen Niederschlag (Kupfer- Eisencyanür oder

Ferrocyankupfer). Auf eine blaue oder bläuliche ammoniakalische Kupferlösung reagirt gelbes Blutlaugensalz nicht in gleicher Weise, wohl aber sogleich, wenn die alkalische Flüssigkeit zuvor durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert wird, wobei selbstverständlich die blaue Farbe fast ganz verschwindet.

Wenn eine auf Kupfer zu prüfende Flüssigkeit eisenhaltig ist, kann mittelst gelben Blutlaugensalzes die so charakteristische Kupferreaction unmittelbar nicht wohl wahrgenommen werden, weil gleichzeitig mit dem rothen Kupfer-Eisencyanür auch blaues Eisencyanür- cyanid (Berlinerblau) gefällt wird. Man muss daher, um die Prüfung auszuführen, zunächst das Eisen beseitigen, indem man solches, wenn es als Eisenoxyd vorhanden oder nachdem es durch Chlorwasser darin überführt worden, durch Aetzammoniak in Ueberschuss als Eisenoxydhydrat ausfällt. Man filtrirt ab, säuert durch verdünnte Schwefelsäure schwach an und giebt nun von dem Reagens hinzu.

4) Blankes Eisen: wird etwas weniges von der salpetersauren Lösung in einem Porcellanschälchen mit einer angemessenen Menge Schwefelsäure versetzt, das Ganze eingetrocknet, der Rückstand mit soviel Wasser aufgenommen, dass die Flüssigkeit kaum gefärbt erscheint, und nun ein blanker Eisenstab (Spatel oder Messerklinge), welcher vorgängig von jedem etwaigen fettigen Ueberzuge sorgfältig gereinigt worden, eingetaucht, so bedeckt sich die Eisenfläche nach kurzer Weile mit einem kupferrothen Ueberzuge von metallischem Kupfer, und nach mehreren Stunden ist die Flüssigkeit kupferfrei, dagegen aber eisenhaltig. Wird nun der Eisenstab in stark verdünnte Schwefelsäure gesenkt, so sondert sich das Kupfer in feinen Flittern ab. — Giebt man ein wenig von der stark verdünnten sauren schwefelsauren Kupferlösung in ein Platinschälchen oder in einen Platintiegel und senkt ein Stückchen blanken Eisendraths (einen Abschnitt von einer Stricknadel) mit dem einen Ende hinein, so dass das Eisen gleichzeitig das Platin und die Flüssigkeit berührt, so schlägt sich der grösste Theil des Kupfers auf das Platin nieder und überzieht sehr bald dessen Oberfläche mit einer blanken Kupferhaut. Wird nach längerer Zeit das Eisen entfernt, das Platingefäss durch wiederholtes Uebergiessen mit reinem Wasser abgespült, darauf ein wenig offic. reine Salpetersäure hineingegeben, durch Umschwenken des Gefässes über die ganze Oberfläche verbreitet und gelind erwärmt, so wird das Kupfer allmälig vollständig gelöst und die Platinfläche wieder silberweiss. Giebt man nun etwas Salmiakgeist hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit sofort blau, und wird die blaue Flüssigkeit durch verdünnte Schwefelsäure schwach angesäuert und darauf ein Tropfen von einer verdünnten Lösung von gelbem Blutlaugensalz hinzugegeben, so tritt alsbald die oben erwähnte charakteristische Reaction ein.

Auch Zink, wenn es in die verdünnte saure schwefelsaure Kupferlösung gelegt wird, schlägt das Kupfer metallisch auf sich nieder, aber in Gestalt eines schwarzen Pulvers, in einem Platinschälchen dagegen ruft es ganz dieselbe Erscheinungen wie Eisen hervor. Aehnlich verhält sich unter letzteren Verhältnissen Magnesium in Form von Drath oder Band angewandt. — In Ermangelung eines Platinschälchens oder Tiegels kann auch ein Streifen Platinblechs benutzt werden, welchen man in Berührung mit einem Eisendrath in die zu prüfende wenig saure Flüssigkeit senkt (vgl. s. o.).

Verhalten des Kupfers gegen

§ 78. In säurefreier Luft und ebenso auch in säurefreiem Wasser bleibt blankes Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, oder bedeckt sich höchstens mit einem ganz dünnen Oxydhäutchen, wie man am

Luft, Wasser und saure Flüssigkeiten.

besten wahrnehmen kann, wenn man eine Kupferfläche, welche längere Zeit mit der Luft in Berührung gewesen, an einer Stelle mit stark verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder Essigsäure betupft, wodurch das Häutchen an dieser Stelle gelöst und die reine Metallfläche blos gelegt wird, welche nun von den unbetupfeten Stellen sehr deutlich absticht. Anders ist es, wenn das Metall mit Luft, Wasser und einer Säure, ferner mit einer säurungsfähigen (z. B. fett- und zuckerhaltige Substanzen), alkalischen oder auch salzigen Substanz längere Zeit in Berührung sich befindet; es wird in solchem Falle mehr oder weniger rasch oxydirt und bedeckt sich allmälig mit einem grünen Roste, gewöhnlich, obwohl unrichtig, Grünspan genannt (der wahre Grünspan ist essigsaures Kupferoxyd). Ist die betreffende Substanz eine Flüssigkeit, so wird dieser Rost nicht wahrgenommen, sondern von der Flüssigkeit gelöst, welche dadurch kupferhaltig, daher gifthaltig wird, da Kupfer zu den Metallen gehört, welche, in den Organismus eingeführt, auf letztern einen höchst nachtheiligen Einfluss ausüben. Es sollten daher alle nicht gut überzinnten kupfernen Kochgefässe aus den Küchen verbannt sein. Wo sie nicht zu umgehen sind, z. B. in Brauereien, ist in Betreff derselben die grösste Sauberkeit zu beachten, und zwar ganz besonders darauf zu sehen, dass dieselben unmittelbar vor der Anwendung blank gescheuert seien und die darin behandelten und vorbereiteten Nahrungsmittel nicht darin erkalten gelassen werden. Ganz unstatthaft ist aber die Anwendung kupferner Geräthe zum Aufbewahren oder Ausmessen saurer, salziger und fettiger Genussmittel (z. B. Essig, Salz, Speiseöl).

Die Kupfersalze.

§ 79. Die Kupfersalze sind geruchlos, von widerlichem Geschmacke, erscheinen im wasserhaltigen Zustande mehrentheils blau (z. B. krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd oder blauer Vitriol), blaugrün oder grün (z. B. essigsaures Kupferoxyd oder Grünspan); sie sind in Wasser mit gleicher Farbe löslich, oder auch nicht, wie z. B. viele blaue (z. B. Bergblau, Bremerblau, Kalkblau, wesentlich Kupferoxydhydrat als farbiges Substrat enthaltend) und grüne (z. B. Schwedischgrün und die vielen Modificationen des Schweinfurtergrüns, sämmtlich arsenigsaures Kupferoxyd als färbenden Gemengtheil enthaltend) Kupferfarben, welche meistens durch Fällung gewonnen werden. Beide Arten von Kupfersalzen, die in Wasser löslichen und die unlöslichen, werden von Salmiakgeist zu einer klaren (vorausgesetzt die Abwesenheit unlöslicher Gemengtheile) tief blauen Flüssigkeit gelöst. Von verdünnter Schwefelsäure ebenso Salzsäure werden die in Wasser unlöslichen Kupfersalze mehr oder weniger vollständig, je nach Beschaffenheit der selten fehlenden fremden Einmengungen, mit grüner oder blauer Farbe aufgenommen. Die klare, oder, wenn nöthig, klar filtrirte saure Lösung zeigt Reagentien gegenüber das § 77 S. 152 beschriebene charakteristische Verhalten, woran das Vorhandensein von Kupfer in einer Lösung so leicht erkannt werden kann. Hierbei ist jedoch nicht ausser Acht zu lassen, dass manche von diesen Reactionen durch die Gegenwart anderer Metalle leicht unkenntlich oder minder kenntlich und minder entscheidend gemacht werden können. So beweist das Nichteintreten einer dunkelen Trübung und Fällung durch Schwefelwasserstoff in einer hellen Flüssigkeit wohl in den meisten Fällen (alkalische Cyankupferlösungen werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt) die Abwesenheit eines

Nachweis des Kupfers in diesen Verbindungen.

Kupfersalzes, aber umgekehrt beweist das Eintreten solcher Reaction nicht immer dessen Anwesenheit, da noch andere Metalle diesem Reagens gegenüber dem Kupfer ähnlich sich verhalten. — Die blaue Färbung durch Ammoniak ist zuweilen nur nach dem Abfiltriren deutlich wahrzunehmen, und auch dann erst entscheidend, wenn die blaue ammoniakalische Mischung bei nachträglichem Zutröpfeln von Kalilösung ihre Farbe beibehält und auch, nachdem sie von Neuem durch verdünnte Schwefelsäure sauer gemacht worden, beim Hinzugeben von aufgelöstem gelbem Blutlaugensalz eine bräunlichrothe Färbung und Fällung erleidet. — Dieses letztere Reagens, dessen Reaction auf Kupfer so charakteristisch ist, kann bei Gegenwart von Eisen, wie schon in § 77, 3 erwähnt, ebenfalls nicht unmittelbar angewandt werden, weil die blaue Fällung, welche letzteres Metall dadurch erfährt, die Reaction auf Kupfer verdeckt. Es muss daher das Eisen in der a. a. O. beschriebenen Weise zuvor entfernt werden. Aber auch dieses ist nicht immer ausführbar, wenn das Prüfungsobject z. B. gewisse organische Substanzen enthält, welche die Ausfällung des Eisenoxyds durch Ammoniak hindern, wie z. B. Fruchtsäuren. Es bleibt in solchem Falle nur übrig, die mit Wasser verdünnte und durch Schwefel- oder Salzsäure angesäuerte fragliche Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas heiss zu sättigen, bei Abschluss der Luft längere Zeit absetzen zu lassen (vgl. S. 152), nach Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit den Niederschlag in einem Filter zu sammeln, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gut auszusüssen, dann aus dem durchstochenen Filter mittelst der Spritzflasche in ein Porcellanschälchen einzuspülen, wiederum absetzen zu lassen, nach Abguss der überstehenden Flüssigkeit mit offic. reiner Salpetersäure zu übergiessen und diese im Wasserbade darüber abzudunsten. Bei Vorhandengewesensein von Kupfer giebt der Rückstand mit Salmiakgeist eine blaue Lösung, welche filtrirt, dann mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, nun mit gelbem Blutlaugensalz mit entschiedenem Erfolg geprüft werden kann. — Die Reaction auf von jedem fettigen Ueberzuge befreites blankes Eisen wird durch die Gegenwart anderer Metalle und ebenso auch durch organische Gemengtheile am wenigsten beeinträchtigt. Es ist bei Ausführung des Versuchs nur nothwendig, dass die fragliche Flüssigkeit, gleichviel ob klar oder trübe, ob dünnflüssig oder breiig, schwach sauer reagire, doch ist die Anwesenheit von Salpetersäure zu vermeiden, weil dadurch leicht eine Schwärzung der Eisenfläche eintritt, welche die Kupferreaction minder charakteristisch hervortreten lässt. In gleicher Art störend wirkt auch die Anwesenheit von gerbstoffhaltigen Substanzen. Man entgeht aber leicht diesen Uebelständen, wenn man das zu prüfende organische Gemenge nach geschehener sehr schwacher Ansäuerung durch verdünnte Schwefelsäure in ein Platinschälchen oder einen Platintiegel giesst, ein Eisen-, Zink- oder Magnesiumstäbchen einsenkt und 1—2 Stunden darin verweilen lässt. Bei Anwesenheit von Kupfer zeigt sich nun die in § 77, 4 beschriebene Erscheinung. In Ermangelung des Platingefässes kann dieselbe Prüfung auch auf die Art ausgeführt werden, dass man ein Bruchstück Eisen-, Zink- oder Magnesiumdraths mit einem etwas dicken Platindrath umwickelt (H. Hager), oder mit einem Streifen Platinblechs umhüllt und nun in das in einem Reagirkelche befindliche sehr schwach angesäuerte Gemisch eintaucht und darin längere Zeit verweilen lässt. Das Kupfer wird auch in diesem Falle zum grössten Theile auf das Platin niedergeschlagen,

Nachweis mittelst Platins.

welches sich mit einer kupferrothen Haut überzieht. Nach längerer Einwirkung nimmt man das Platin hinweg, spült es nach Beseitigung des rückständigen zweiten Metalls mit reinem Wasser wohl ab, übergiesst es in einem schmalen Reagircylinder mit wenig offic. reiner Salpetersäure und erwärmt gelinde, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, bis das Platin vollkommen wieder silberweiss geworden. Man lässt die salpetersaure Flüssigkeit in einem Schälchen verdunsten, nimmt den Rückstand mit Salmiakgeist auf u. s. w.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Arsen.

Ist in dem fraglichen Prüfungsobjecte neben Kupfer auch Arsen (arsenige oder Arsensäure) vorhanden, so zeigt sich bei Ausführung des eben beschriebenen Versuchs mit dem beschickten Platin zunächst zwar dieselbe Erscheinung, aber nach kurzer Zeit geht der kupferrothe Ueberzug in grauschwarzes Arsenkupfer über. Die Trennung beider Metalle, des Kupfers und des Arsens, von einander lässt sich auf verschiedene Weise ausführen.

α. Man nimmt das Platinblech hinweg, spült es mit Wasser ab, giebt es in einen Reagircylinder und behandelt es in der § 62, 2 beschriebenen Weise mit alkalischer Chlornatronlösung. Das Arsen geht als Arsensäure in die Lösung über, das Kupfer bleibt als Oxyd zurück und wird nachträglich mit Chlorwasserstoffsäure aufgenommen (vgl. a. a. O.).

β. Man giebt das beschlagene Platinblech, nachdem es mit Wasser abgespült worden, in einen schmalen Reagircylinder, übergiesst es mit einer Lösung von Jod in schwachem Weingeist (man bereitet solche Lösung *ex tempore* durch Vermischen gleicher Gewichttheile offic. Jodtinctur und Wasser, und Absetzen, lassen des abgeschiedenen Jods), senkt den Cylinder in heisses Wasser, lässt darin verharren, bis die Flüssigkeit farblos geworden, und dann erkalten. Das Arsen ist in Lösung übergegangen und kann in der abgegossenen oder abfiltrirten Flüssigkeit mittelst Schwefelwasserstoffwassers nachgewiesen werden; das Kupfer ist als Kupferjodür auf dem Platin zurückgeblieben. Man übergiesst letzteres in demselben Reagircylinder mit offic. reiner Salpetersäure, erwärmt, bis alles Jod ausgetrieben und das Platin wieder silberweiss geworden; man giesst hierauf die salpetersaure Flüssigkeit in ein Schälchen, lässt abdunsten und nimmt den Rückstand mit Salmiakgeist auf.

γ. Man unterwirft das beschlagene Platinblech der Destillation mit Eisenchlorid und reiner Salzsäure und prüft das Destillat mit Schwefelwasserstoffwasser (vgl. S. 155).

Nachweis durch das Löthrohr.

Auch mittelst des Löthrohrs kann ein Kupfersalz, auch wenn nur eine sehr kleine Probe vorliegt, als solches leicht erkannt werden. Zu einer auf dem Oehre des Platindrahts geschmolzenen Phosphorsalzperle zugesetzt, färbt es dieselbe im Oxydationsfeuer schön grün. Wird die grüne Perle mit einem Tröpfchen Kochsalzlösung betupft, darauf umgeschmolzen, so erscheint die äussere Flamme azurblau gefärbt. — Mit Borax erhält man in der äussern Flamme ebenfalls eine grüne Perle, welche beim Erkalten blau wird. In der innern Flamme wird die Boraxperle braunroth durch Reduction des Oxyds zu Oxydul. — Mit Soda gemengt und im Kohlengrübchen der innern Löthrohrflamme ausgesetzt, wird die Kupferverbindung zu Metall reducirt, und es ist möglich, selbst die kleinste Spur eines Kupfersalzes auf diese Weise zu entdecken an der dem Kupfer eigenthümlichen Farbe, wenn die Stelle der Kohle, wo die Schmelzung statt gefunden, abgeschabt, das Abschabsel darauf in einem mehr tiefen als flachen Porcellanschälchen mit Ausguss zu feinem Pulver zerrieben und die Kohle mit Wasser abgeschlämmt wird. Man erkennt nun leicht die glänzenden rothen Flitterchen des metallischen Kupfers.

Ermittelung von Kupfer in Gemengen von organischen Stoffen.

Aufsuchung von Kupfer in filtrirbaren Flüssigkeiten.

§ 80. Behufs der Ausmittelung von Kupfer in organischen Gemengen (Getränken, Speisen, Arzneisubstanzen, Leichentheilen u. s. w.) kann man in verschiedener Weise zu Werke gehen, je nach der Art und Beschaffenheit des Prüfungsobjects und je nachdem die Untersuchung ausschliesslich auf die Ermittelung von Kupfer sich beschränkt oder eventuell auch auf Metallgifte anderer Art gerichtet ist.

1) Das Prüfungsobject ist eine dünne filtrirbare Flüssigkeit, z. B. Bier, Wein, Essig. *a*) Man wägt 50—100 Gramm von der fraglichen Flüssigkeit in einem Becherglase ab, giebt einige Tropfen verdünnter reiner Schwefelsäure hinzu und lässt in einem Becherglase bis auf etwa den vierten Theil und darüber verdunsten. Man giesst hierauf in eine kleine Platinschaale oder einen kleinen Platintiegel über, senkt ein dünnes Eisenstäbchen (ein Bruchstück von einer Stricknadel) oder ein Stäbchen oder einen Streifen reinen Zinks (d. h. Zink, welches von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure ohne Rückstand gelöst wird zu einer Flüssigkeit, worin Schwefelwasserstoff keine Reaction veranlasst) oder endlich, was am zweckmässigsten ist, ein Streifchen Magnesiumbandes von gleicher Reinheit hinein und stellt durch mehrere Stunden bei Seite (bei Anwendung von Magnesium, bis alles Metall verschwunden ist). Nach Verlauf dieser Zeit wird die Flüssigkeit nebst den übrigen fremden Metallen (Eisen, Zink) in ein Becherglas abgegossen und das Platingefäss wiederholt mit reinem Wasser in das Becherglas abgespült. Bei Vorhandengewesensein von Kupfer in dem fraglichen Objecte erscheint die Oberfläche des Platingefässes mit einem kupferrothen Ueberzuge behaftet. Man giebt zunächst einige Tropfen offic. reiner Salpetersäure auf, verbreitet diese durch Umschwenken über die gesammte beschlagene Fläche, erwärmt gelinde, bis die Platinfläche wieder vollkommen silberweiss erscheint, fügt dann etwas verdünnte reine Schwefelsäure hinzu, fährt mit dem gelinden Erwärmen fort, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist, nimmt den Rückstand mit wenigem Wasser auf, giesst in ein tarirtes Becherglas oder Setzkölbchen, spült das Platingefäss mit etwas Wasser nach, giebt einen kleinen aliquoten Antheil davon in einen Reagircylinder und versetzt mit Salmiakgeist in einigem Ueberschuss — bei Anwesenheit von Kupfer erscheint nun die Mischung tiefblau gefärbt. Man säuert die blaue Mischung von Neuem durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter reiner Schwefelsäure an, einen erheblichen Ueberschuss der letztern vermeidend, und tröpfelt von einer verdünnten Lösung von gelbem Blutlaugensalz hinzu — eine bräunlich rothe Färbung und allmälig sich einstellende ähnliche Fällung beweist abermals die Anwesenheit von Kupfer. — In Ermangelung eines Platinschälchens oder Platintiegels kann man auch folgendermaassen verfahren. Man giebt die eingeengte schwach säuerliche Flüssigkeit in ein Kelchglas und legt einen zusammengefaltenen Streifen Platinblechs, innerhalb welchem das Eisen-, Zink- oder Magnesiumstäbchen sich befindet, hinein. Nach mehreren Stunden wird die Flüssigkeit in ein Becherglas oder Setzkölbchen abgegossen, das Platinblech abgespült — bei Anwesenheit von Kupfer erscheint es mehr oder weniger kupferroth angelaufen und dieser Ueberzug kann nun leicht durch weitere Prüfung (Behandlung zunächst mit wenig

Salpetersäure, darauf mit verdünnter Schwefelsäure u. s. w. wie oben S. 153 angegeben) als Kupfer constatirt werden.

Ist die eben beschriebene Prüfung auf die Anwesenheit von Kupfer affirmativ ausgefallen und soll in solchem Falle dessen Menge annähernd genau festgestellt werden, so giebt man zunächst zu der vom Platin abgegossenen Flüssigkeit, unter Beifügung des ungelöst verbliebenen zweiten Metalls (Eisen, Zink oder Magnesium), so viel verdünnte Schwefelsäure als erforderlich, um bei fortgesetzter Digestion das Metall vollständig in Lösung überzuführen, wobei das darauf abgelagerte Kupfer ungelöst zurückbleibt. Man lässt absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, giebt von Neuem reines Wasser auf, lässt wiederum absetzen, giesst ab und wiederholt diese Operationen noch 1—2 Mal. Der Bodensatz wird nun in demselben Gefässe mit etwas Salzsäure und einem kleinen Zusatze von chlorsaurem Kali heiss behandelt, bis aller Geruch nach freiem Chlor verschwunden, die Flüssigkeit hierauf mit Wasser verdünnt, wenn nöthig filtrirt, Glas und Filter mit Wasser gut ausgewaschen, das gesammte Filtrat mit der bei Behandlung des beschlagenen Platins mit Salpetersäure und Schwefelsäure gewonnenen schwefelsauren Flüssigkeit (wovon allerdings ein kleiner Antheil behufs Vornahme der qualitativen Prüfung mit Aetzammoniak u. s. w. verbraucht worden) vereinigt und das Ganze nun siedend heiss durch Schwefelwasserstoffgas ausgefällt. Das auf diese Weise gewonnene Schwefelkupfer wird in einem tarirten Filter gesammelt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgesüsst, darauf scharf getrocknet, gewogen und aus dem Gewichte das Kupfer berechnet (vgl. S. 152).

b) Man giebt eine bestimmte Menge (60—150 Gramm, je nachdem wenig oder viel zur Prüfung vorliegt) von dem Prüfungsobjecte in einen Setzkolben, giebt ein wenig Salzsäure hinzu, erwärmt bis zum Sieden, lässt Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen, verschliesst den Kolben und stellt denselben 24 Stunden und länger (vgl. S. 152) in geneigter Lage bei Seite. Nach Verlauf dieser Zeit wird die überstehende Flüssigkeit von dem Absatze (welcher auch bei Abwesenheit jeden durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Metalles fast immer entsteht und in solchem Falle ein Gemeng aus organischer Substanz und Schwefel ist) behutsam abgegossen, was eben bei Anwendung eines Setzkolbens leicht ausführbar, auf den Bodensatz von Neuem schwefelwasserstoffhaltiges Wasser gegeben, abermals absetzen gelassen u. s. w. bis der Niederschlag hinreichend ausgewaschen ist. Beträgt die Menge dieses letztern nicht ganz wenig, so kann derselbe auch in einem Filter gesammelt und darin mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgesüsst werden. Der ausgesüsste Niederschlag wird in geeigneter Weise in ein Porcellanschälchen mit echter Porcellanglasur eingespült, absetzen gelassen, die überstehende Flüssigkeit, soweit wie thunlich abgegossen, auf den Rückstand offic. reine Salpetersäure und eine angemessene Menge concentrirter Schwefelsäure gegeben, und hierauf über der Weingeistlampe verdunsten gelassen, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist. Man lässt dann erkalten, nimmt den Rückstand mit heissem Wasser auf, filtrirt, wenn etwas Ungelöstes (α) zurückgeblieben, spült in solchem Falle Schälchen und Filter mit etwas Wasser nach und versetzt das gesammte Filtrat mit Salmiakgeist in einigem Ueberschuss. Eine in letzter Instanz eintretende blaue Färbung ergiebt unzweideutig die Anwesenheit von Kupfer, und noch mehr, wenn die ammoniakalische Mischung (bei nicht vollkommener Klarheit wird dieselbe abermals filtrirt und Filter nebst Inhalt (β) mit Wasser ausgesüsst) von Neuem mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ein kleiner Antheil von der entbläueten Flüssigkeit beim Zusatze eines Tropfens aufgelösten gelben Blutlaugensalzes in der oben beschriebenen

Weise geröthet wird, oder ein Tropfen davon auf eine blanke Eisenfläche gebracht nach kurzer Weile einen kupferrothen Flecken darauf veranlasst. — Der übrige bei weitem grössere Antheil von der schwefelsauren Flüssigkeit wird, wenn erforderlich, zur annähernden quantitativen Bestimmung des vorhandenen Kupfers verwandt und zu diesem Zwecke damit wie oben angegeben verfahren.

Ein etwaiger weisser Rückstand bei der ersten Filtration (α) kann schwefelsaures Bleioxyd, ein gleicher Rückstand bei der zweiten Filtration (β) kann Wismuthoxyd enthalten, und der eine oder der andere nach dieser Richtung hin geprüft werden.

Aufsuchung von Kupfer in consistenten Gemengen.

2) Das Prüfungsobject ist mehr oder weniger consistent und nicht filtrirbar, aber nicht fettiger Beschaffenheit, z. B. Lattwerge, Lakritzensaft oder auch Blut: man giebt einen aliquoten Theil davon in eine Porcellanschaale mit echter Porcellanglasur, rührt, wenn erforderlich, mit etwas Wasser an, giebt reine Salzsäure bis zur stark sauren Reaction und ausserdem eine Messerspitze chlorsaures Kali hinzu und lässt auf dem Dampfbade bis zur Extractdicke verdunsten. Der Rückstand wird mit etwas reinem Wasser aufgenommen, die Säure, wenn diese noch sehr vorwaltet, durch behutsames Zugeben von einer Auflösung von reinem kohlensaurem Natron zum Theil, aber nicht ganz, abgestumpft, das Gemisch in ein Kelchglas gegeben und ein in der unter 1 *α* beschriebenen Weise beschickter Streifen Platinblechs hineingelegt — bei Anwesenheit von Kupfer ist der Erfolg derselbe.

Ist der Gegenstand, welcher auf die An- oder Abwesenheit von Kupfer in demselben geprüft werden soll, ein Fruchtmus, Dicksaft oder Pflanzenextract, so genügt es mehrentheils auch, dass man etwas davon in einem Porcellanmörser mit Wasser anreibt und verdünnt, darauf durch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure ansäuert, das Gemisch in ein Kelchglas giesst, eine wohlgereinigte Messerklinge, einen blanken eisernen Spatel oder Stab eintaucht und durch einige Stunden darin verharren lässt. Bei Anwesenheit von Kupfer erscheint nach Verlauf dieser Zeit die Eisenfläche mit einem mehr oder weniger deutlichen kupferrothen Ueberzuge bedeckt. Wird nun das Eisen mit Wasser abgespült und darauf, soweit der Ueberzug reicht, in stark verdünnte Salzsäure gesenkt, so bewirkt das sich entwickelnde Wasserstoffgas eine Ablösung des Kupfers, welches in feinen Blättchen zu Boden fällt. Man entfernt das Eisen, spült den Bodensatz zugleich mit der sauren Flüssigkeit in ein Porcellanschälchen ein, giebt einige Körnchen chlorsaures Kali zu, lässt im Wasserbade eintrocknen, nimmt den Rückstand mit verdünntem Salmiakgeist auf und filtrirt. Das Filtrat erscheint bei Anwesenheit von Kupfer blau oder bläulich gefärbt und kann ausserdem, nach vorgängiger schwacher Ansäuerung mit verdünnter Schwefelsäure, noch weiter mit gelbem Blutlaugensalz geprüft werden. — Diese nähere Prüfung des beschlagenen Eisens darf besonders in dem Falle nicht unterlassen werden, wo wegen des Gehalts des Prüfungsobjects an Gerbstoffsubstanz der Eisenbeschlag sich nicht deutlich als Kupferüberzug erkennen lässt. Bei Anwendung der Combination von Platin mit Eisen oder Zink oder Magnesium schadet solcher Gerbstoffgehalt nicht, der Platinüberzug zeigt stets die kupferrothe Farbe, und nur, wenn gleichzeitig Arsen oder Antimon vorhanden, tritt die S. 156 beschriebene Erscheinung ein.

Aufsuchung von Kupfer in consistenten Nahrungsmitteln.

3) Das Prüfungsobject ist consistent und besteht zum Theil oder auch ganz aus fester vegetabilischer oder animalischer Substanz, z. B. Mehl, Brot*), eingemachte Gurken, Bohnen, Fleisch, Wurst u. dgl.: man zerreibt die Substanz in einem Porcellanmörser mit oder ohne Wasser, je nach Bedürfniss, zu einem Breie, vermischt dieser mit nahehin doppelt soviel reinem krystallisirten kohlensauren Natron, lässt im Sandbade in dem Mörser selbst unter Umrühren soweit wie möglich eintrocknen, giebt dann das trockene Gemeng in einen neuen irdenen Tiegel und erhitzt diesen in einem Windofen zwischen Kohlen sehr allmälig bis zum Glühen. Man unterhält das Glühen bis eine vollständige Verkohlung eingetreten und die Entwickelung empyreumatischer Dämpfe aufgehört hat, ohne jedoch die Erhitzung bis zum Schmelzen des kohlensauren Alkalis zu steigern. Kupfer, wenn es vorhanden war, ist hierbei zu Metall reducirt, aber nichts davon verflüchtigt worden, wie es unter gleichen Verhältnissen mit Arsen, Antimon, Zink, Quecksilber, bei übermässiger Erhitzung wohl auch mit Blei der Fall sein würde. Nach vollständigem Erkalten wird die kohlige Masse in eine Porcellanschaale mit Ausguss geschüttet, zunächst für sich allein, dann mit Wasser zerrieben, in ein Filter eingespült und darin durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser ausgesüsst, bis das Abfliessende kaum noch alkalisch reagirt. Man giebt hierauf den Inhalt des Filters in die Schaale zurück, wobei man sich zuletzt, nach Durchstechung des Filters, der Spritzflasche bedient, fügt officinelle reine Salzsäure und etwas reines chlorsaures Kali hinzu und digerirt im Sandbade, bis der Geruch nach Chlor nicht mehr wahrgenommen wird. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt ab, süsst mit Wasser wiederholt aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, und lässt, im Freien oder unter einem guten Abzuge, die vereinigten Flüssigkeiten in einem Porcellanschälchen unter allmäligem Nachgiessen bis zur Trockene verdunsten. Der salzige Rückstand, welcher bei Anwesenheit von Kupfer grünlich erscheint, wird mit erwärmtem verdünntem Salmiakgeiste aufgenommen und die Flüssigkeit filtrirt. Das Filtrat ist in dem angeführten Falle blau gefärbt und es können nach geschehener schwacher Ansäuerung mit verdünnter Schwefelsäure mit einem bestimmten aliquoten Antheile der sauren Flüssigkeit noch weitere qualitative Prüfungen mit den geeigneten Reagentien (gelbes Blutlaugensalz, blankes Eisen) vorgenommen werden. Der übrige Theil wird, wenn erforderlich, zur quantitativen Bestimmung des Kupfers verwandt.

*) Der Zusatz von Kupfervitriol zum Brotteige, und zwar zum Weissbrote, ist vor einer Reihe von Jahren besonders in Belgien sehr im Schwunge gewesen. Er wirkt ausnehmend kräftig die Gährung und das Gehen des Brotes fördernd und erhöht die Festigkeit des Teigs, was sich sehr augenfällig auch dann noch äussert, wenn es nur zu ungefähr $\frac{1}{70000}$ in das Brot eingeht, was nahehin 1 Theil metallisches Kupfer auf 300,000 Theile Brot beträgt. Das Verhältniss von Kupfervitriol bei welchem der Teig von Weizenmehl am besten geht, ist nach Kuhlmann (vgl. dessen ausführliche Arbeit über den Gegenstand in Poggendorff's Ann. d. Ph. u. Ch. B. 21, S. 447 u. ff.) von $\frac{1}{30000}$ bis $\frac{1}{15000}$; das Maximum, welches es verträgt, $\frac{1}{4000}$, geht man über dieses Verhältniss hinaus, so wird das Brot zu feucht, seine Weisse mindert sich, zugleich nimmt es einen eigenthümlichen unangenehmen sauerteigähnlichen Geruch an. Auch lässt sich erfahrungsgemäss mit Hülfe von Kupfervitriol leicht ein gut gehendes Brot aus feuchten Mehlsorten (von schlecht geerntetem nicht gehörig gereiftem Getreide abstammend), erhalten, und dasselbe kann $^1/_{16}$ Wasser mehr als sonst zurückhalten. — Unter allen Verbesserungsmitteln des Brotteigs ist aber der Kupfervitriol wegen seiner grossen Giftigkeit das unverantwortlichste, und nur unwissende oder

gewissenlose Bäcker können sich durch die Vortheile, welche er gewährt, zur Anwendung desselben verleiten lassen. Seine Ermittelung unterliegt indessen keinen anderen Schwierigkeiten, als dass die dahin führende Operation mit besonderer Genauigkeit durchgeführt werden muss, wenn man beabsichtigt, auch die allergeringste Menge des Giftes zu erkennen.

(Ermittelung von Kupfer im Brote.)

Ist das verdächtige Brot Weissbrot, und wünscht man in der möglichst kürzesten Zeit zu erfahren, ob es Kupfer in einer der Gesundheit gefährlichen Menge enthält, so geschieht dies am besten folgendermaassen. Man schneidet ein etwa 1 Zoll breites und 3 Zoll langes Stück von dem Brote ab, taucht es zu $^1/_3$ in eine sehr verdünnte Auflösung von gelbem Blutlaugensalz (1 Salz auf 100 Wasser), nimmt es schnell heraus und legt es auf eine weisse Untertasse. Bei Gegenwart von Kupfer nimmt der eingetauchte Theil des Brotes eine blassrothe Färbung an, welche besonders neben dem trocken gebliebenen Theile deutlich wahrnehmbar ist, auch wenn der dem Brote zugesetzte Vitriol nur $\frac{1}{10000}$ von ersterem beträgt. Findet diese Reaction nicht statt, so kann man überzeugt sein, dass Kupfer nicht in einer Gefahr drohenden Menge vorhanden ist. Wünscht man jedoch die Gegenwart noch weit geringerer Mengen von Kupfer zu erkennen, oder ist das zu untersuchende Brot sogenanntes Schwarzbrot, so kann die bezügliche Prüfung sehr zweckmässig mit der in § 32, S. 56 beschriebenen Prüfung auf Alaun verbunden werden. Die mit Aetzammoniak in Ueberschuss versetzte und von dem dadurch entstandenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird in solchem Falle von Neuem angesäuert, sodann in einem passenden Gefässe mit Schwefelwasserstoffgas bis zum starken Vorherrschen des Geruchs angeschwängert. Man verschliesst das Gefäss und stellt es durch 24 Stunden und länger bei Seite. Ist nach Verlauf dieser Zeit kein Sediment entstanden, so war das Brot sicherlich frei von Kupfer, hat sich dagegen ein bemerklicher dunkler Niederschlag gebildet, so giesse man die überstehende klare Flüssigkeit so weit als thunlich ab, bringe den Rest auf ein kleines Filter, süsse mit Schwefelwasserstoffwasser aus, lasse dann das Filter trocken werden und verbrenne es endlich in einem dünnen Porcellanschälchen zu Asche. Diese letztere wird in dem Schälchen mit etwas verdünnter Salpetersäure übergossen, diese darüber auf dem Wasserbade abgedunstet, der Rest endlich mit verdünntem Salmiakgeist aufgenommen und auf ein kleines Filter, welches man nachträglich mit der Spritzflasche aussüst, gegeben. Bei Anwesenheit von Kupfer ist die ammoniakalische Flüssigkeit blau oder bläulich gefärbt; dieselbe wird mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und dann weiter in einzelnen Antheilen mit gelbem Blutlaugensalz und einem blanken Eisen oder der Combination aus Platinblech und Eisen oder Zink oder Magnesium geprüft. — Nicht minder entscheidend als die eben beschriebenen Reactionen, ist die Prüfung mittelst des Löthrohrs, wozu man unmittelbar die Asche ohne vorherige Behandlung mit Salpetersäure u. s. w. anwenden kann. Man schmelzt zu diesem Behufe eine Boraxperle auf dem zu einem Oehre umgebogenen Ende des Platindrahts, taucht die Perle zuerst in Wasser, sodann in die Asche und schmelzt sie von Neuem abwechselnd in der äussern und innern Flamme des Löthrohrs — bei Vorhandensein von Kupfer erscheint die Perle in der äussern Flamme grün, in der innern braunroth. Ist die Menge des Kupfers sehr gering, so kann die Entstehung der charakteristischen braunrothen Farbe dadurch sehr erleichtert werden, dass man die grünliche Perle mit einem sehr kleinen Zusatze von echtem Stanniol (Zinn) umschmelzt.

Soll bei der Prüfung auf Kupfer eventuell auch auf anderweitige Metallgifte Rücksicht genommen werden, so kann man zu diesem Zwecke in allen vorhergehenden Fällen sehr zweckmässig entweder das Destillationsverfahren mit Salzsäure (S. 111) und die weitere Prüfung des Destillationsrückstandes (S. 112 u. ff.), oder die Behandlung mit verdünnter Salzsäure und chlorsaurem Kali (S. 118) oder endlich das Verfahren von Wöhler mit Salpetersäure (S. 122) befolgen, in letzterm Falle unter Absehen von Queeksilbergiften, und es ist daher auch an den betreffenden Stellen die Rücksicht auf Kupfer nicht ausser Acht gelassen worden.

Ermittelung von Kupfer in Fettsubstanzen,

4) Das Prüfungsobject ist eine fettige oder wachsartige Substanz: man giebt eine angemessene Menge von dem flüssigen oder festen Körper (von einer oberflächlich übermalten Wachs- oder Paraffinkerze das Abschabsel) in ein passendes Gefäss (Arzneiglas), giesst offic. reine Salzsäure, welche mit gleichviel Wasser verdünnt ist, auf, lässt die Mischung an einem hinreichend warmen Orte unter zuweiligem Umschütteln längere Zeit digeriren, dann erkalten und trennt schliesslich (wenn nöthig, d. h. bei aufschwimmender flüssiger fettiger Substanz, mittelst eines zuvor mit Wasser gefüllten zweischenkeligen engen Heberrohrs, dessen kürzerer Schenkel bis auf den Boden des Gefässes gesenkt wird) die wässerige saure Flüssigkeit von der aufschwimmenden flüssigen oder erstarrten fett- oder wachsartigen Substanz. Man giebt von Neuem Wasser (ohne Säure) in das Gefäss, erwärmt und verfährt im Uebrigen wie im Vorhergehenden. Die vereinigte wässerige saure Flüssigkeit wird, wenn nöthig, durch ein vorher genässtes Filter filtrirt, darauf Schwefelwasserstoffgas eingeleitet und der Niederschlag, wenn ein solcher entstanden, in der mehrfach beschriebenen Weise weiter geprüft.

in bemalten Gegenständen,

5) Das Prüfungsobject ist ein gefärbter oder bemalter Gegenstand, z. B. Gewebe, Tapete, Conditor- und Kinderspielwerk; um die Gegenwart einer kupferhaltigen Farbe in oder auf solchen Gegenständen zu constatiren, wird es in den meisten Fällen genügen, Bruchstücke, Abschnitzel oder Abschabsel davon in einem Setzkölbchen oder Arzneiglase mit Salmiakgeist zu digeriren — bei Anwesenheit von Kupfer färbt sich letzterer blau und giebt, wenn trüb, ein ähnlich gefärbtes Filtrat. Man lässt letzteres in einem Becherglase abdunsten, nimmt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure auf, filtrit, wenn nöthig, und prüft in kleinen Antheilen mit Schwefelwasserstoffwasser, gelbem Blutlaugensalze und blankem Eisen. — Oder man äschert etwas von dem betreffenden Gegenstande in einem dünnen Porcellanschälchen ein, übergiesst nach dem Erkalten die Asche mit offic. reiner Salzsäure, lässt unter Zusatze von wenig chlorsaurem Kali bei gelinder Wärme eintrocknen, nimmt den Rückstand mit verdünntem Salmiakgeist auf u. s. w. — Oder endlich man digerirt den fraglichen Gegenstand mit verdünnter Salzsäure (gleiche Theile offic. reiner Salzsäure und Wasser) eine Zeit lang in der Wärme, filtrirt, süsst das Filter mit etwas Wasser aus, lässt das Filtrat in einem Schälchen abdunsten, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, giesst in ein Kelchglas, senkt einen beschickten Streifen Platinblechs hinein u. s. w.

Wenn in der einen oder der andern Weise eine Kupferfarbe nachgewiesen worden, so darf man, in Betracht dass diese, besonders die grünen, mehrentheils arsenhaltig sind, nicht unterlassen, auch nach dieser Richtung hin zu prüfen. (vgl. S. 94).

in Tuschfarben.

Ist der fragliche farbige Gegenstand grüne oder blaue Tusche, so zerreibt man davon mit Wasser fein, giesst und spült in ein Setzkölbchen ein, lässt absetzen, giesst ab, giebt abermals Wasser auf u. s. w. und unterwirft endlich den wohl ausgesüssten Absatz einer näheren Prüfung mit Salmiakgeist u. s. w., wie im Vorhergehenden angegeben. — Wenn der färbende Gemengtheil der Tusche ganz oder zum Theil in Wasser löslich ist, so kann man auch zunächst einen Theil des farbigen Auszugs mit einigen Tropfen Salzsäure ansäuern, dann in kleinen Antheilen mit Schwefelwasserstoffwasser, Salmiakgeist, gelbem Blutlaugensalz und einem blanken Eisenstab prüfen,

und, wenn hierbei kein unzweifelhaftes Resultat erzielt worden, den übrigen Theil der Lösung nach vorgängiger Ansäuerung heiss durch Schwefelwasserstoffgas ausfällen, den hierdurch erzeugten und nachträglich wohl ausgesüssten Niederschlag mit Salpetersäure (vgl. S. 151) oder mit Salzsäure und chlorsaurem Kali (vgl. S. 159) in der mehrfach erwähnten Weise behandeln und den trocknen Rückstand schliesslich mit Salmiakgeist aufnehmen. — Oder endlich man äschert etwas von dem Gegenstand im eisernen Schälchen ein, giebt die Asche in ein Porcellanschälchen, übergiesst mit Salpetersäure, trocknet ein, nimmt mit Salmiakgeist auf u. s. w. — Die Nachweisung von Kupfer macht übrigens auch hier die weitere Prüfung auf Arsen unerlässlich.

6. Zinkische Gifte.

Zink.

Zinkgeräthe sind zur Aufnahme von Nahrungsmitteln ungeeignet.

§ 81. Zink gehört zu den Metallen, deren resorbirbare Verbindungen verhältnissmässig nur eine geringe giftige Wirksamkeit besitzen; es ist daher auch mehrfach zur Anfertigung von Gefässen empfohlen worden, welche zur Bereitung, zum Abmessen und Aufbewahren von Gegenständen benutzt werden, die ausschliesslich oder auch nur mitunter als Nahrungsmittel dienen. Die leichte Oxydirbarkeit des Zinks jedoch und die leichte Auflöslichkeit des Zinkoxyds in fast allen sauren, alkalischen und salzigen Flüssigkeiten, zu welchen letzteren auch das gemeine Wasser gehört (Ziureck), machen es nicht allein in ökonomischer Beziehung zu solcher Verwendung ungeeignet, sondern letztere kann auch leicht zu chronischen Zinkvergiftungen Veranlassung geben, insofern die damit in Berührung gestandenen Nahrungsmittel zinkhaltig werden und hierdurch bei dauerndem Genusse einen nachtheiligen Einfluss auf den thierischen Organismus ausüben müssen. Aehnlich verhält es sich mit vielen in Künsten und Gewerben und zum Theil auch als Arzneimittel benutzten zinkischen Präparaten.

Charakteristische Kennzeichen des Zinkmetalls.

Das metallische Zink hat eine bläulichgrauweisse Farbe, ist auf dem frischen Bruche oder Schnitte stark metallisch glänzend, überzieht sich aber in feuchter Luft leicht mit einem festhaftenden Häutchen von basischkohlensaurem Zinkoxyd. Es ist 7 mal schwerer als Wasser, von strahligblätterigem Gefüge, brüchig, aber bei gewöhnlicher Temperatur nicht pulverisirbar, schmilzt bei nahehin 400° C. und verdampft in höherer Temperatur. Wird die Erhitzung mit einem kleinen Bruchstücke auf der Kohle in der Löthrohrflamme vorgenommen, so verbrennt es mit bläulichgrüner Flamme, giebt dabei einen weissen Rauch aus, welcher die Kohle um die Probe herum mit einem Anfluge von Zinkoxyd überzieht, der heiss blassgelb, nach dem Erkalten weiss erscheint. Die letztere Erscheinung tritt auch ein, wenn zinkische Körper entweder für sich allein oder mit einem Zusatze von Soda auf der Kohle dem Reductionsfeuer ausgesetzt werden; Metallkörner kommen aber dabei nicht zum Vorscheine. — Mit dem 4fachen Gewichte offic. reiner Salzsäure, welche zuvor mit gleichviel Wasser verdünnt worden, ebenso mit dem 9fachen Gewichte offic. verdünnter reiner Schwefelsäure übergossen, wird Zink mehr oder weniger rasch (je reiner, desto langsamer) oxydirt und gelöst, unter Auftreten von Wassertoffgas, welches bei Anwendung von Handelszink nicht selten durch Spuren von Arsen-, Phosphor- und Schwefelwasserstoffgas verunreinigt ist, was von einem Gehalt dieses Zinks an Arsen, Phosphor und Schwefel

Erkennung auf nassem Wege.

herrührt (vgl. Abschn. XI, N° 23). Ausserdem hinterlässt auch dasselbe Zink hierbei mehrentheils einen schwarzgrauen schwammigen Rückstand, zum grössten Theil aus Blei und Kohle, mit geringen Spuren von Cadmium und Kupfer, bestehend. Die von diesem Rückstand und dem überschüssigen Zink abfiltrirte und nachträglich mit Wasser verdünnte Lösung zeigt, in einzelnen Antheilen mit den nachstehenden Reagentien geprüft, die beschriebenen charakteristischen Reactionen.

1) Schwefelwasserstoffwasser, in grösserer Menge zugesetzt, veranlasst eine weisse Trübung, welche ausfällt, wenn zu der Lösung vorher reichlich freie Salzsäure oder Schwefelsäure zugemischt worden. Die weisse Trübung erscheint aber auch in letzterer Instanz sogleich, wenn nachträglich von einer Auflösung von essigsaurem Natron zugesetzt wird, indem hierdurch die freie Mineralsäure gebunden wird und an deren Stelle freie Essigsäure auftritt, welche die Entstehung von Schwefelzink nicht hindert.

2) Aetzammoniak und Schwefelwasserstoff. Aetzammoniakflüssigkeit veranlasst in der verdünnten salzsauren oder schwefelsauren Zinklösung einen weissen Niederschlag (Zinkoxydhydrat), welcher bei weiterem Zusatze des Alkalis sich löst, bei nachträglichen Zusatze von gutem Schwefelwasserstoffwasser oder beim Zutröpfeln von Schwefelammoniumflüssigkeit aber wieder erscheint. Der letztere Niederschag ist hydratisches Schwefelzink.

Das so eben beschriebene Verhalten einer in der angegebenen Weise gewonnenen Zinklösung zu Ammoniak allein und zu Ammoniak und Schwefelwasserstoff ist allerdings für Zink nicht minder charakteristisch als das unter 1) beschriebene Verhalten zu Schwefelwasserstoff bei mangelnder und bei vorhandener überschüssiger Mineralsäure, da kein anderes Metall ausser Zink aus ammoniakalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium weiss gefällt wird. Ist aber die Zinklösung eisenhaltig, in Folge Eisengehalts des verwendeten Zinks, so wird unter den angegebenen Verhältnissen auch Schwefeleisen gefällt, dessen Farbe schwarz ist, und wodurch daher die weisse Farbe des Schwefelzinkniederschlags mehr oder weniger beeinträchtigt wird. Man muss in solchem Falle das störende Metall entfernen, indem man zu diesem Zwecke die fragliche, unter Anwendung überschüssigen Zinks gewonnene Lösung oder einen Theil davon zunächst mit Chlorwasser in Ueberschuss (d. h. bis nach dem Schütteln der Geruch nach freiem Chlor wahrgenommen wird) versetzt, sodann mit Aetzammoniak stark alkalisch macht, wobei vorhandenes Eisen als Eisenoxydhydrat sich abscheidet. Man filtrirt nach längerer Weile und prüft das Filtrat nun mit gutem Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammoniumflüssigkeit.

Technisch angewandte Zinkpraparate.

§ 82. Zu den als technische Handelsartikel vorkommenden Zinkpräparaten gehören besonders:

Zinkoxyd (Zinkblumen, Zinkweiss, weisses Nichts; *Zincum oxydatum, Flores Zinci, Nihilum album*): es ist ein lockeres weisses Pulver, welches beim Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser seine weisse Farbe beibehält (Bleiweiss, Wismuthweiss werden schwarz, bleiisches Zinkweiss wird mehr oder weniger grau, Antimonweiss bleibt jedoch ebenfalls unverändert vgl. S. 133, ebenso Kalk- und Barytweiss); wird eine Probe davon in einem trockenen Reagircylinder über der Weingeist- oder Gasflamme erhitzt, so tritt keine Schmelzung ein, die weisse Farbe geht aber in eine blassgelbe über, wird jedoch beim Erkalten wieder weiss, wofern solche Einmengungen nicht vorhanden sind, welche eine dauernde gelbliche Färbung bedingen. Es ist in Wasser nicht löslich, wohl aber leicht und vollständig in erwärmter verdünnter Schwefelsäure, wenn es frei ist von in dieser Flüssigkeit un-

löslichen Beimischungen (Blei-, Baryt- und Kalkverbindungen). Die etwas überschüssige Säure enthaltende schwefelsaure Lösung wird durch Schwefelwasserstoff weder gefällt noch farbig getrübt (Abwesenheit von Metalloxyden, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff farbig gefällt werden), nach vorgängigem oder bei nachträglichem Zusatze von aufgelöstem essigsaurem Natron aber rein weiss gefällt (charakteristisches Kennzeichen des Zinkoxyds auf nassem Wege). — Eine Auflösung von kohlensaurem Ammon bringt in der schwefelsauren Lösung einen weissen Niederschlag hervor, welcher bei weiterem Zusatze von dem Reagens vollständig wieder in Lösung übergeht (Abwesenheit von Kalk und von Thonerde). Die ammoniakalische Lösung wird durch phosphorsaures Natron nicht getrübt (Abwesenheit von Magnesia), durch Schwefelammonium aber weiss gefällt;

Technisch angewandte Zink-präparate.

Schwefelsaures Zinkoxyd (Zinkvitriol, weisser Vitriol, Gallitzenstein, Kupferrauch; *Zincum sulfuricum, Vitriolum album s. Zinci)*: eine weisse krystallinische Masse oder farblose wasserklare Krystalle, welche nicht selten dem Bittersalze (schwefelsaure Magnesia) äusserlich sehr ähnlich sind, daher auch bereits Verwechselungen damit vorgekommen. Es ist in Wasser reichlich löslich; die klare, oder wenn nöthig (das rohe Präparat) klar filtrirte Lösung röthet Lackmuspapier (was reines Bittersalz nicht thut), wird durch Schwefelwasserstoffwasser weiss getrübt, und zwar besonders sehr reichlich nach vorgängigem Zusatze aufgelösten essigsauren Natrons (was bei Bittersalz ebenfalls nicht der Fall ist); verhält sich im Uebrigen gegen Ammoniak u. s. w. wie im Vorhergehenden von der Lösung des Zinkoxyds in verdünnter Schwefelsäure angegeben. Ausserdem ertheilen einige Tropfen von der Lösung vielem Wasser die Eigenschaft, durch Chlorbaryumlösung reichlich weiss getrübt zu werden;

Chlorzink (salzsaures Zink, *Zincum chloratum s. muriaticum)* wird in neuerer Zeit in grossem Maasstabe zum Tränken der Eisenbahnschwellen, als Desinfectionsmittel *(Burnett's desinfecting fluid)* und ausserdem noch zu manchen anderen technischen Zwecken benutzt, auch ist es sogar zur Bereitung eines Zahnkittes empfohlen worden, was aber jedenfalls verwerflich ist. Es ist eine weisse oder auch mehr oder weniger missfarbige (das rohe Präparat), an der Luft zerfliessliche Salzmasse; kommt aber auch in Stangenform gegossen *(Zincum chloratum fusum)* und in concentrirter wässeriger Lösung in Gestalt einer schweren farblosen oder gelblichen Flüssigkeit im Handel vor. Es ist von starker ätzender Wirkung auf alles Organische.

Auf Platinblech oder in einem dünnen Porcellanschälchen über der Weingeistlampe erhitzt, verflüchtigt sich Chlorzink in dicken weissen Dämpfen; in Wasser ist es sehr reichlich löslich zu einer mehrentheils trüben Flüssigkeit, welche durch Filtration klar wird, stark sauer reagirt, beim Eintröpfeln in starken Weingeist diesen nicht trübt (wenn frei von in Weingeist unlöslichen Salzen, wohin auch das schwefelsaure Zinkoxyd gehört), und im Uebrigen Reagentien gegenüber das S. 164 beschriebene Verhalten der Lösung von Zinkoxyd in verdünnter Schwefelsäure zeigt. Es kann jedoch sein, dass das rohe Präparat (mehrentheils durch Behandlung gerösteter Zinkblende, zinkischer Ofenbrüche oder rohen Zinks mit roher Salzsäure bereitet) in Folge grössern Gehalts an gewissen fremden Metallen (Cadmium, Blei, Kupfer, Arsen, Eisen, Mangan) bei der Prüfung mit Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelammonium keinen reinweissen Nie-

derschlag liefert. Um aber auch in solchem Falle das charakteristische Kennzeichen des Zinks unzweideutig wahrzunehmen, wird eine Probe von der verdünnten Lösung nach vorgängigem Zusatze von wenig Salzsäure mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, von dem hierdurch bewirkten Niederschlage nach einiger Zeit abfiltrirt, der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Aufkochen entfernt, in der S. 164 beschriebenen Weise auch der Eisengehalt beseitigt und mit einem Theile des alkalischen Filtrats nun die charakteristische Prüfung mit Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium vorgenommen. Sollte aber auch jetzt eine rein weisse Trübung nicht eintreten, sondern dieselbe mehr oder weniger missfarbig erscheinen (in Folge vorhandenen Mangans oder geringer Spuren von Nickel oder Kobalt), so versetze man den übrigen Theil der ammoniakalischen Mischung mit einem Ueberschusse von Aetzkali- oder Aetznatronlösung, erwärme bis zur Austreibung allen Ammoniaks, verdünne mit Wasser, filtrire und versetze das Filtrat mit Schwefelammoniumflüssigkeit — jedenfalls entsteht nun, wenn Chlorzink vorliegt, eine weisse Fällung. — Einige Tropfen von der Chlorzinklösung vielem Wasser, dem vorher etwas reine Salpetersäure zugegeben werden, zugefügt, ertheilen diesem die Eigenschaft, durch Höllensteinlösung käsig weiss getrübt und gefällt zu werden.

Zinkische grüne und

Zinkgrün (Rinmann's Grün, Gellert's Grün, Kobaltgrün), zuweilen auch grüner Zinnober genannt, obwohl mit diesem letztern Namen gewöhnlich grüne Chromfarben bezeichnet werden) ist mit Kupfer- und Bleifarben verglichen kaum giftig zu nennen, immerhin aber zum Färben von Genussmitteln (z. B. Conditorwaaren) nicht anzuwenden. Es ist ein grünes Pulver, beim Erhitzen unveränderlich, ebenso beim Befeuchten mit Schwefelwasserstoffwasser, besteht, wenn echt, aus Zinkoxyd und Kobaltoxyd, wie am schnellsten mittelst des Löthrohrs, ebenso auch durch Behandlung mit Salzsäure erkannt werden kann.

Eine kleine Probe mit Soda gemengt auf der Kohle in der Reductionsflamme erhitzt, giebt einen weissen Beschlag auf der Kohle (Zinkoxyd), eine andere noch kleinere Probe auf den Platindraht mit Borax geschmolzen, giebt sowohl in der äussern als auch in der innern Flamme eine tiefblaue Perle (Kobaltoxyd). — Von Salzsäure wird echtes Rinmann'sches Grün zu einer blauen Flüssigkeit gelöst, welche beim Verdünnen mit Wasser blassrosenroth wird und durch Schwefelwasserstoffwasser keine Veränderung erleidet.

gelbe Farben.

Zinkgelb ist mehrentheils ein Gemisch aus chromsaurem Zinkoxyd und Schwerspath. Durch Salzsäure wird es daher selten vollständig gelöst, die filtrirte Lösung ist orangegelb gefärbt und wird beim Erwärmen unter Zusatz von etwas Weingeist grün. Die grüne Flüssigkeit erfährt durch Schwefelwasserstoff keine Veränderung (vorausgesetzt die Abwesenheit von bleiischen Einmengungen). Wird die grüne Flüssigkeit mit mit Wasser zu einer Milch zerrührtem kohlensaurem Baryt vermischt, die Mischung unter zuweiligem Umschütteln eine Zeit lang stehen gelassen und dann filtrirt, so ist das Filtrat farblos und giebt mit Schwefelwasserstoffwasser einen weissen Niederschlag von Schwefelzink.

Ermittelung von Zink in Gemengen von organischen Substanzen.

§ 83. Behufs der Ermittelung von Zink in Gemengen von organischen Substanzen kann man auf verschiedene Weise verfahren je nach Beschaffenheit des Prüfungsobjects und der Aufgabe.

Ermittelung von Zink in filtrirbaren Flüssigkeiten.

1) Der Gegenstand ist eine dünne filtrirbare Flüssigkeit (Wein, Bier, Essig u. dgl.): man versetzt mit etwas reiner Salzsäure, sättigt mit Schwefelwasserstoffgas, verschliesst das Gefäss (Setzkolben), lässt durch 6 bis 12 Stunden und länger ruhig stehen, giesst dann von dem etwaigen Bodensatz ab, welchen man schliesslich in einem Filter sammelt, mit Schwefelwasserstoffwasser aussüsst und nöthigenfalls einer weitern Prüfung auf anderweitige Metalle unterwirft (vgl. S. 164). Die abfiltrirte Flüssigkeit wird in einer Porcellanschaale erwärmt, bis aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben, darauf einige Körnchen chlorsauren Kalis, oder auch gutes Chlorwasser bis zum Vorwalten des Geruchs, zugefügt und mit dem Erwärmen fortgefahren, bis freies Chlor durch den Geruch nicht mehr wahrzunehmen. Man lässt erkalten, giesst in den Setzkolben zurück, setzt Salmiakgeist in Ueberschuss hinzu, filtrirt nach einiger Zeit in einen andern Kolben ab, mischt etwas Schwefelammoniumflüssigkeit hinzu und stellt den Kolben wohl verschlossen bei Seite. Nach Verlauf von etwa 12 Stunden wird die Flüssigkeit von dem etwaigen Bodensatz behutsam abgegossen, letzterer in einem Filter gesammelt, mit Wasser, dem ein wenig Schwefelammoniumflüssigkeit zugemischt worden, ausgesüsst, endlich aus dem vorher durchstochenen Filter mittelst der Spritzflasche in ein Porcellan- oder Platinschälchen eingespült, unter Zutröpfeln von Salpetersäure erwärmt, dann, nachdem alles gelöst, verdunsten gelassen und der Rückstand sehr allmälig bis zum Glühen erhitzt. Es bleibt weisses Zinkoxyd zurück, welches dem Gewichte nach bestimmt und zur Beweisführung abgegeben werden kann. — Erscheint jedoch der Rückstand mehr oder weniger missfarbig (grau bis schwärzlich) in Folge etwaigen Gehalts an Mangan- oder Nickeloxyd, so wird derselbe behufs näherer Prüfung auf Zinkgehalt mit verdünnter Aetzkali- oder Aetznatronlösung eine Zeit lang digerirt, darauf filtrirt und das Filtrat mit etwas Schwefelammoniumflüssigkeit versetzt, oder auch Schwefelwasserstoffgas einströmen gelassen — bei vorhandenem Zinkoxyd entsteht eine weisse Trübung und Fällung (Schwefelzink).

in consistenten Gegenständen.

2) Der Gegenstand ist mehr oder weniger consistent, z. B. Mehl, Brot *), Milch, Käse, Leichentheile, und es ist wünschenswerth, etwa vorhandene Metallgifte anderer Art nicht ausser Acht zu lassen.

a) Man versetzt mit der 3 bis 4fachen Menge offic. reiner Salzsäure, destillirt ab, wie in § 54 angegeben, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt, fällt mit Schwefelwasserstoffgas aus, filtrirt nach längerer Zeit abermals und verfährt mit dem Filtrate wie im Vorhergehenden unter 1 näher beschrieben.

b) Man behandelt das Prüfungsobject nach der Methode von Wöhler (§ 60) und verwendet zur Aufsuchung von Zink die mit Schwefelwasserstoff in der Wärme behandelte, von dem hierdurch bewirkten etwaigen Niederschlag abfiltrirte schwefelsaure Flüssigkeit, indem man dieselbe nach Austreibung des Schwefelwasserstoffs durch Erwärmen und nachträglichem

Zusatze von Chlorwasser (um etwa vorhandenes Eisenoxydul in Eisenoxyd überzuführen) mit Ammoniak in Ueberschuss versetzt, nach einiger Zeit abfiltrirt, dem Filtrate Schwefelammonium zugiebt u. s. w. wie unter 1 angegeben.

Prüfung von Brot auf Zinkgehalt,

* Zinkvitriol soll nach Kuhlmann's Versuchen (a. a. O. vgl. S. 160) keine auffallende günstige Wirkung beim Brotbacken äussern, daher der Gebrauch desselben beim Einteigen wohl nicht vorkommen dürfte. Die Aufsuchung des Zinks in solchem Falle kann übrigens sehr leicht mit der des Kupfers vereinigt werde (vgl. S. 162), denn es bleibt in der sauren Flüssigkeit, woraus das Kupfer, wenn es vorhanden war, mittels Schwefelwasserstoffs niedergeschlagen ist. Man macht diese Flüssigkeit, nach Austreibung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs durch Erhitzen und darauf folgendem Zusatze von Chlorwasser, durch Aetzammoniak stark alkalisch, filtrirt nach einiger Zeit, wenn eine Trübung entstanden, mischt dann Schwefelammonium hinzu und stellt die Mischung wohl verschlossen durch 24 Stunden bei Seite. Bei Anwesenheit von Zink hat sich in letzter Instanz ein flockiger weisser Niederschlag von Schwefelzink abgesondert, welchen man zur grössern Sicherheit leicht noch einer weitern Prüfung unterwerfen kann (vgl. unter 1).

ebenso von Saugepfropfen,

3 Das Prüfungsobject ist ein aus Kautschuk- oder Guttaperchamasse angefertigter Gegenstand, z. B. Saugepfropfen für Kinder: man erhitzt in einem Porcellantiegel reinen Salpeter bis zum Schmelzen, trägt kleine Abschnitzel von dem Gegenstande behutsam in das geschmolzene Salz ein, soviel als es aufzunehmen vermag, lässt erkalten, nimmt die rückständige Masse mit Wasser auf, indem man den Tiegel in ein Becherglas, worin Wasser enthalten, senkt, darin umkehrt und längere Zeit verweilen lässt. Man giesst die Flüssigkeit in eine Platin- oder Porcellanschaale mit echter Porcellanglasur und giebt behutsam nahehin soviel reine conc. Schwefelsäure zu, als vom Salpeter verwandt worden. Die Mischung wird bis zur Austreibung aller Salpetersäure abgedunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, das Ganze in ein Kölbchen eingespült und darin absetzen gelassen. Man giesst oder filtrirt von dem etwaigen Bodensatze (möglicher Weise schwefelsaures Bleioxyd, daher nach dieser Richtung hin näher zu prüfen vgl. S. 149) ab, behandelt mit Schwefelwasserstoffgas u. s. w. wie im Vorhergehenden. — Tuschfarbe, bemalte oder übertünchte Gegenstände, Oblaten können behufs der Aufsuchung von Zink in denselben in gleicher Weise behandelt werden. Ist der farbige Gegenstand chromhaltig, so erscheint die erstarrte Schmelze gelb, wenn kobalthaltig blau gefärbt.

Tuschfarben, Oblaten u. dgl.

7. Quecksilbergifte.

Quecksilbermetall.

§ 81. Quecksilber ist im reinen Zustande, d. h. ausserhalb jeder chemischen und mechanischen Verbindung mit andern Körpern, durch seine Flüssigkeit und sein äusseres Ansehen so ausgezeichnet charakterisirt und in dieser Form so allgemein bekannt, dass es einer weiteren Beschreibung hier nicht bedarf, auch ist es in solchem Zustande nicht giftig. Anders ist es jedoch, wenn es zwar ausser chemischer Verbindung mit anderen Körpern, aber ausserordentlich fein zertheilt dem lebenden Organismus zugeführt wird. Dann wirkt es den resorbirbaren Quecksilberverbindungen ähnlich und kann chronische und auch acute Vergiftung veranlassen. Dies ist z. B. mit dem in der Luft (neuerdings hat Merget durch Versuche

nachgewiesen, dass die Verdunstung des Quecksilbers bei allen Temperaturen, selbst tief unter 0°, von statten geht) und im Wasser *(Decoctum mercuriale s. Aqua mercurialis)* diffundirten Quecksilberdampf der Fall, ebenso mit dem in der grauen Quecksilbersalbe, in den sogenannten Quecksilbermohren (z. B. *Aethiops saccharatus*, *gummosus*, *cretaceus* oder sogenanntes Münzenpulver, *mineralis etc.*) äusserst fein zertheilt enthaltenem Quecksilber und den Quecksilberlegirungen der Fall.

Erkennung im fein zertheilten Zustande,

In begrenzten Lufträumen und ebenso im Wasser kann die Anwesenheit von Quecksilberdampf mittelst Blattgoldes, welches man eine längere Zeit darin verweilen lässt, erkannt werden — das Blattgold wird silberweiss*). — Um in den Quecksilbermohren das freie Quecksilber zu erkennen, bringt man etwas davon auf ein Kupferblech, welches vorher mit etwas verdünnter Salzsäure abgerieben und dann mit Wasser abgespült worden, reibt es mit dem Finger mit Wasser breiig an und spült nach einiger Zeit mit Wasser ab — die Kupferfläche erscheint nun silberfarbig. Fettige Gegenstände müssen vorher mit Aether ausgezogen werden; schwefelhaltige (z. B. *Aethiops mineralis)* werden mit offic. reiner Salpetersäure in mässiger Wärme digerirt, die Mischung darauf mit Wasser verdünnt, abfiltrirt und das Filtrat mit blankem Kupfer oder auch mit Salmiakgeist (welcher eine schwarze Trübung veranlasst) geprüft. — In Legirungen wird Quecksilber am sichersten und schnellsten erkannt, wenn etwas von einer solchen fraglichen Legirung im Wasserstoffgasstrome mit Anwendung des Apparats Fig. 25, S. 86 erhitzt wird. — Quecksilber, wenn vorhanden, wird verflüchtigt und lagert sich im engern Theile der Röhre als graues Sublimat ab, welches man leicht mittelst einer Lupe als aus feinen Quecksilberkügelchen bestehend erkennt.

in der Luft nach Merget und

*) Als ein noch empfindlicheres Erkennungsmittel für Quecksilberdampf innerhalb eines begrenzten Luftraumes hat der oben erwähnte Physiker Merget mit verdünnter Palladiumchlorürlösung getränktes Papier kennen gelehrt (vgl. Dingler's Journ. B. 203, S. 385 u. B. 204, S. 51, ferner Böttger's Polytechn. Notizbl. 1872. S. 130 u. ff. ebenso Hager's pharm. Centralh. 1872. No. 21 u. 22). — Zur Herstellung des genannten Reagens wird Palladiumchlorürlösung bis zur Farbe alten Rheinweins verdünnt, dann werden Streifen von schwedischem Filtrirpapier eine Weile in diese Flüssigkeit tauchen gelassen, herausgenommen, auf einem Porcellanteller getrocknet und darauf in einem verschlossenen Glase vor dem Zutritte des Lichts geschützt zum Gebrauche aufbewahrt. Bei der Verwendung zu obigem Zwecke wird das Papier, wenn frisch bereitet, unmittelbar, wenn bereits ausgetrocknet, zuvor mittelst eines Haarpinsels mit reinem Wasser schwach befeuchtet, innerhalb des fraglichen Raums aufgehangen — bei Anwesenheit von Quecksilberdampf färbt sich das Papier allmälig mehr oder weniger dunkel, in Folge einer durch den Quecksilberdampf bewirkten Reduction des Palladiums (freies Quecksilber haltige Gemenge breitet man auf einen Porcellanteller aus und stürzt eine tubulirte Glasglocke darüber, in deren Tubus mittelst des Stöpsels das Reagenspapier eingeklemmt ist). Selbstverständlich ist die Abwesenheit von Schwefelwasserstoffgas in der fraglichen Luft vorausgesetzt, was leicht mittelst eines in Bleiwasser getauchten Papiers constatirt werden kann.

Merget hat seine Untersuchungen auch auf die Erforschung der Gesundheitsverhältnisse der Arbeiter bei den auf Anwendung von Quecksilber beruhenden Industrien ausgedehnt. Er hat nachgewiesen, dass in Spiegelfabriken, selbst bei grossen und gut ventilirten Belegräumen die Luft vom Fussboden bis zur Decke mit Quecksilberdampf imprägnirt ist, und dass die Kleider, die Haut, die Haare und der Bart der Arbeiter, selbst wenn sie dort nur vier Stunden zubringen, von Quecksilber so durchdrungen sind, dass die Leute auch ausser den Arbeitsräumen fortwährend den nachtheiligen Wirkungen des Metalls ausgesetzt sind. — Als ein sehr einfaches Mittel, die Arbeiter gegen solchen nachtheiligen

dessen Beseitigung.

Einfluss zu bewahren, empfiehlt Merget das Ausbreiten geringer Mengen von Chlorkalk innerhalb der betreffenden Räume. Unter Einwirkung der vorhandenen Kohlensäure wird aus dem Chlorkalk Chlor frei gemacht, welches den Quecksilberdampf absorbirt und in sich niederschlagendes Quecksilberchlorür (Calomel) überführt. Wie schon erwähnt, ist bei den Quecksilberarbeitern die Haut aller Körpertheile, besonders aber diejenige der Hände, stark mit Quecksilber imprägnirt; nun hat Merget constatirt, dass dieses Metall selbst nach wiederholten Waschungen mit blossem Wasser noch vorhanden, während es durch Waschungen mit schwach chlorhaltigem Wasser schnell beseitigt wird; letzteres sollte man daher ausschliesslich in den Spiegelbelegereien zum Reinigen des Körpers vorräthig halten und anwenden. Was die Kleider der Arbeiter betrifft, so sollten die in der Werkstatt benutzten niemals ausserhalb derselben getragen werden, weil sie ebenfalls innig mit Quecksilber durchdrungen sind, und während der Ruhezeit sollte man sie desinficiren, indem man sie schwachen Chlorräucherungen aussetzt (vgl. a. a. O.).

Erkennung des Quecksilbers in seinen Verbindungen.

§ 85. In seinen Verbindungen mit Nichtmetallen kann Quecksilber sowohl auf trockenem Wege (*a*), als auch auf nassem Wege (*b*) leicht erkannt werden; man verfährt zu diesem Behufe wie nachstehend ausführlich angegeben, wofern das äussere Ansehen des fraglichen Körpers nicht schon auf eine bestimmte Quecksilberverbindung (z. B. Zinnober, Jodquecksilber) hinweist, welche in diesem Falle durch eine specielle Prüfung leicht zu constatiren ist.

a) Man vermischt etwas von dem fraglichen Körper auf das innigste mit der 6—8fachen Menge frischgeglüheten Natronkalks, schüttet das Gemeng in eine an einem Ende verschlossene Glasröhre von 4 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll Länge und $1\frac{1}{2}$ bis 2 Linien innerer Weite, so dass das Gemenge nur die Länge von 1 Zoll einnimmt, schüttet darüber noch etwa halb so viel desselben frisch geglüheten Natronkalks und erhitzt nun, das Rohr am obern Ende mittelst eines messingnen Halters oder eines zusammengefaltenen Papierstreifens in fast horizontaler Lage haltend (Fig. 32), zunächst die Stelle, wo der unvermischte Natronkalk liegt, und darauf das Gemenge selbst über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge allmälig bis zum Glühen — die Verbindung wird zersetzt und metallisches Quecksilber abgeschieden, welches im vorderen Theile der Röhre ein graues Sublimat von feinen Quecksilberkügelchen bildet, die beim Reiben mit einem Glasstäbchen zu mit blossem Auge wahrnehmbaren grösseren Kügelchen zusammen fliessen.

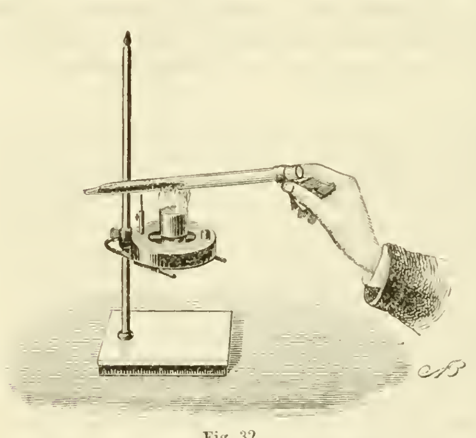


Fig. 32.

b) Man übergiesst in einem Reagircylinder oder besser einem Kölbchen (Fig. 33, S. 171) etwas von dem Gegenstande mit offic. reiner Salzsäure, schüttelt und erwärmt behutsam bis zum Sieden. Entweder findet eine Lösung statt oder nicht — in letzterem Falle giebt man ein Körnchen chlorsaures Kali zu und fährt mit dem Erwärmen fort, bis der Geruch

nach Chlor nicht mehr wahrzunehmen, verdünnt dann mit Wasser, filtrirt, wenn nöthig, und prüft die Flüssigkeit in kleinen Antheilen mit blankem Kupfer, indem man etwas davon mittelst eines Glasstabes auf eine blanke Kupferfläche bringt, die Stelle nach kurzer Weile mit Wasser abspült und mit weichem Papier oder mit dem Finger gelinde reibt — die Stelle erscheint nur bei Vorhandensein von Quecksilber silberweiss, doch verschwindet der Beschlag beim Erhitzen rasch in Folge Verflüchtigung des Quecksilbers (Unterschied vom Silberbeschlage). — Oder man giebt einen etwa 3 Centimeter langen und $^1/_2$ Centimeter breiten Streifen blanken Kupferblechs in einen schmalen Reagircylinder, giesst von der zuvor verdünnten zu prüfenden Flüssigkeit darauf, so dass der Kupferstreifen ganz überdeckt wird, und lässt eine Stunde und länger darin verharren. Nach Ablauf der Zeit wird die Flüssigkeit abgegossen und das Blech durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser und Abgiessen abgespült. Dasselbe erscheint nun deutlich verquickt oder auch nicht. In letzterem Falle wird es durch behutsames Drücken zwischen Filtrirpapier getrocknet, dann mit doppelt so breiten Streifen Palladiumchlorürpapiers (vgl. S. 169) umhüllt, also beschickt in einen trockenen schmalen Reagircylinder gegeben, letzterer in heissen Sand, dessen Temperatur jedoch den Siedepunkt des Wassers nicht erreicht, gesenkt und längere Zeit darin verharren gelassen — hatte sich die geringste Spur Quecksilber auf das Kupferblech abgelagert, so erscheint nun das Palladiumpapier mehr oder weniger dunkel angelaufen, gegenfalls zeigt es dasselbe Ansehen wie zuvor.

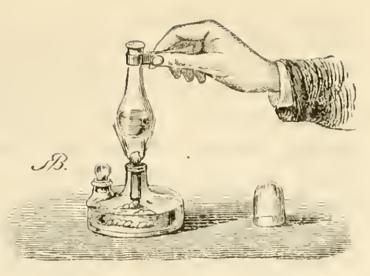


Fig. 33.

Eisen und Platin: man windet um einen blanken Eisendraht (ein Bruchstück von einer Stricknadel) von etwa 1 Zoll Länge ein Stück dicken Platindrahts, giebt das Ganze in einen schmalen Reagircylinder, übergiesst es mit etwas von der zuvor stark verdünnten salzsauren Flüssigkeit und stellt eine Stunde oder darüber bei Seite. Das Quecksilber, wenn es vorhanden, hat sich innerhalb dieser Zeit theils auf das Eisen, theils auf das Platin niedergeschlagen, was natürlicher Weise nur am Eisen wahrzunehmen. Man nimmt die kleine Vorrichtung aus der Flüssigkeit heraus, sondert beide Metalle von einander, spült mit destillirtem Wasser ab und legt dieselben behufs vollständiger Austrocknung eine Weile auf weisses Fliesspapier. Bringt man nun den trockenen Eisendraht in eine an einem Ende verschlossene und ausgezogene Glasröhre (Fig. 34) und erhitzt die Stelle, wo der Draht sich befindet, über der einfachen Weingeistlampe bis zum Glühen, so sublimirt das Quecksilber in den obern Theil der Röhre auf und kann durch die Lupe leicht erkannt werden. — Wird anderer Seits die kleine Platinspirale in einem sehr schmalen Reagir-

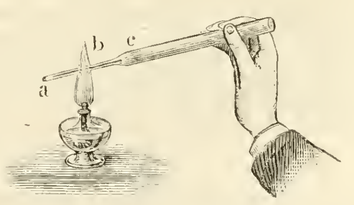


Fig. 34.

cylinder mit einigen Tropfen offic. reiner Salpetersäure übergossen und gelind erwärmt, so geht das Quecksilber in die Säure über, und diese nachträglich noch mit einigen Tropfen Wasser verdünnte Lösung kann in einzelnen Tropfen mit den geeigneten Reagentien (blanke Kupferfläche, Zinnchlorürlösung, verdünnte Jodkaliumlösung, Schwefelwasserstoffwasser) geprüft werden. Oder man giebt die Platinspirale unmittelbar in einen kleinen schmalen Reagircylinder, auf dessen Boden ein nadelkopfgrosses Körnchen Jod sich befindet, bedeckt den kleinen Cylinder lose mit Papier und lässt bei Zimmerwärme durch mehrere Stunden stehen — die Spirale erscheint dann, wenn Quecksilber sich darauf abgelagert hatte, mit einem rothen Ueberzuge von Jodquecksilber bedeckt. Wird dieselbe nun in einem zweiten trockenen schmalen Cylinder erhitzt, so sublimirt das Jodquecksilber auf, und das Platin erscheint wieder rein.

Zinnchlorürlösung, wovon man etwas in eine Probe von der salzsauren Flüssigkeit tröpfelt — es entsteht anfangs eine weisse Trübung (Calomel), welche bei weiterem Zutröpfeln von dem Reagens grau wird (metallisches Quecksilber).

Jodkalium in sehr verdünnter Lösung angewandt veranlasst eine anfangs gelbe, dann rothe Trübung, welche bei weiterem Zusatze von dem Reagens wieder verschwindet.

Ueberführung in Schwefelquecksilber und Erkennung des letztern als solches.

Schwefelwasserstoffwasser, wovon man allmälig zu einer in einen geräumigen Reagircylinder abgegossenen Probe von der salzsauren Flüssigkeit unter Umschütteln zusetzt — es entsteht anfangs eine weisse Trübung (Quecksilberchlorosulfuret = HgCl 2 HgS), welche bei weiterem Zusatze gelb, orange bis braunroth und endlich bei einem Ueberschusse von dem Reagens allmälig schwarz (Schwefelquecksilber = HgS = 116) wird.

Diese letztere für Quecksilberchlorid, denn als solches ist das Quecksilber in der in der vorbeschriebenen Weise gewonnenen Lösung enthalten, charakteristische Art der Reaction ist natürlich nur dann deutlich wahrnehmbar, wenn nicht gleichzeitig andere Metalle vorhanden sind, welche wie Quecksilber aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbar sind. — Das schwarze Schwefelquecksilber ist ausserdem noch dadurch charakterisirt und von andern schwarzen Schwefelmetallniederschlägen unterschieden, dass es bei Gegenwart von etwas freiem Kali oder Natron durch Kalium- oder Natriumsulfhydratlösung aufgenommen und aus solcher vorgängig verdünnten alkalischen Lösung durch Einströmenlassen von Schwefelwasserstoffgas bis zur völligen Sättigung wieder ausgeschieden wird; ferner dass offic. reine Salpetersäure, wenn diese darüber im Wasserbade abgedunstet oder damit mässig erwärmt wird (durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser) darauf nicht einwirkt. Man kann daher beide Verhältnisse benutzen, um schwarzes Schwefelquecksilber von Schwefelkupfer, Schwefelblei, Schwefelwismuth zu unterscheiden und auch davon zu trennen. — Wird Schwefelquecksilber mit etwas Cyankalium und Magnesit gemengt, das Gemenge scharf getrocknet und in einem Reductionskölbchen (S. 85, Fig. 21) erhitzt, so sublimirt metallisches Quecksilber auf.

Quantitative Bestimmung.

Schwefelquecksilber ist mehrentheils die Verbindung, worin man das Quecksilber überführt, wenn es sich um dessen quantitative Bestimmung handelt, besonders in Fällen der forensisch-chemischen Analyse. Die von störenden anderweitigen Metallen freie salzsaure Lösung wird mit Schwefelwasserstoffgas in Ueberschuss behandelt, der hierdurch erzeugte Niederschlag absetzen gelassen, darauf nach Abguss der überstehenden Flüssigkeit in einem doppelten Filter, von je gleicher Schwere, gesammelt, mit Wasser wiederholt ausgesüsst, bis die abfliessende Flüssigkeit Lackmuspapier nicht mehr röthet, dann bei 100° C. anhaltend getrocknet und hierauf gewogen, wobei das äussere Filter als Tara

dient. Die Zusammensetzung des also behandelten Schwefelquecksilbers entspricht den Verhältnissen $HgS = 116$, und jedwede Menge desselben ergiebt somit durch Division mit 1,16 die entsprechende Menge metallischen Quecksilbers, und diese mit 1,355 multiplicirt die entsprechende Menge Quecksilberchlorid (Aetzsublimat).

§ 86. Nicht alle Quecksilberverbindungen sind als acute Quecksilbergifte zu betrachten, sondern nur diejenigen sind dahin zu rechnen, welche entweder an und für sich in Wasser, oder durch Vermittelung von Salzsäure löslich sind. Zu den ersteren gehören die in Wasser löslichen Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxydsalze, ferner Quecksilberchlorid (Aetzsublimat), Quecksilberbromid und Quecksilbercyanid. Quecksilberpräparate der zweiten Art sind Quecksilberoxyd, überhaupt alle in Wasser unlöslichen Quecksilberoxydhaltigen Verbindungen, ferner das sogenannte weisse Quecksilberpräcipitat (*Hydrargyrum praecipitatum album s. Hydrargyrum amidato-bichloratum*), das Rhodanquecksilber und die Jodquecksilberverbindungen. Dagegen können in Wasser und Salzsäure unlösliche Quecksilberpräparate (das rothe und das schwarze Schwefelquecksilber, das Quecksilberchlorür oder Calomel, das Quecksilberbromür, die in Wasser unlöslichen Quecksilberoxydulsalze) nicht wohl zu acuten Quecksilbervergiftungen Veranlassung geben, da sie entweder gar nicht (z. B. Schwefelquecksilber), oder nur sehr langsam (z. B. Calomel) resorbirt werden.

Acute Quecksilbergifte.

In Wasser lösliche Quecksilberoxydulsalze sind z. B. das salpetersaure Quecksilberoxydul, welches sowohl in krystallisirter Form (*Hydrargyrum oxydulatum nitricum cryst.*), als auch in flüssiger Form (*Liquor Hydrargyri oxydulato-nitrici, Hydrargyrum oxydulatum nitricum solutum Ph. Bor.*) officinell ist, und das essigsaure Quecksilberoxydul (*Hydrargyrum aceticum Ph. Bor.*). Deren Lösung in Wasser röthet Lackmuspapier, wird durch Schwefelwasserstoffwasser sogleich schwarz gefällt, ebenso durch säurefreie Alkalien (Kali, Natron, Ammoniak, Kalkwasser). Die Lösung wird ferner gefällt durch Chlorwasserstoffsäure und lösliche Chlormetalle weiss (Aetzammoniak in Ueberschuss verwandelt die weisse Farbe des Niederschlages in grauschwarz; Unterschied von Chlorsilber, welches durch Ammoniak gelöst wird), durch ein Uebermaass von Zinnchlorürlösung, ebenso auch durch Blausäure grau. Blankes Kupfer wird dadurch amalgamirt.

Zu den in Wasser löslichen Quecksilberoxydsalzen gehören das salpetersaure und das essigsaure Quecksilberoxyd. Die Lösung in Wasser röthet Lackmuspapier, wird durch Schwefelwasserstoffwasser zunächst weiss, dann gelb, dann orange, braunroth und endlich bei in Ueberschuss zugefügtem Schwefelwasserstoff schwarz gefällt. Der schwarze Niederschlag ist Schwefelquecksilber und verhält sich wie bereits S. 172 angegeben. Die Lösung wird ferner gefällt durch ätzende fixe Alkalien gelb, durch Ammoniak weiss, durch Zinnchlorürlösung anfangs weiss, dann grau, durch verdünnte Jodkaliumlösung zunächst gelb, dann roth. Salzsäure und Blausäure bringen keine Fällung hervor. Kupferblech wird amalgamirt.

Quecksilberchlorid (Aetzsublimat) ist weiss, krystallinisch; in einem trockenen Reagircylinder erhitzt, schmilzt es und sublimirt; es ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich, Aether entzieht es der wässerigen Lösung zum grossen Theile. Die wässerige Lösung reagirt sauer, ein Zusatz von Kochsalz hebt diese Reaction auf; verhält sich gegen ätzende

Acute Quecksilbergifte.

Alkalien, Zinnchlorürlösung, Jodkaliumlösung, Salzsäure, Blausäure und blankes Kupfer wie im Vorhergehenden von der Lösung der Quecksilberoxydsalze angegeben, wird jedoch durch Lösungen von oxalsaurem Kali und phosphorsaurem Natron nicht gefällt, was mit der letzteren der Fall ist, wohl aber durch Höllensteinlösung. Eiweiss, Milch fällen unlösliche Verbindungen aus, daher deren Anwendung als specielles Gegenmittel bei Vergiftungen durch dieses äusserst giftige Quecksilberpräparat.

Quecksilberbromid verhält sich im Allgemeinen wie Quecksilberchlorid, ist aber in Wasser viel weniger löslich, daher eine mit der zwanzigfachen Menge heissen Wassers bereitete Lösung beim Erkalten Krystalle absetzt, und giebt mit gutem Chlorwasser eine gelbe Flüssigkeit in Folge freigewordenen Broms.

Quecksilbercyanid (Cyanquecksilber, blausaures Quecksilber) ist krystallinisch, wird beim Erhitzen in einem Reagircylinder schwarz und unter Abgabe metallischen Quecksilbers und eines sehr giftigen farblosen brennbaren Gases (Cyangas), welches entzündet mit purpurner Flamme brennt, zersetzt. Es ist in Wasser reichlich löslich (1 : 10), weniger in Weingeist, nicht in Aether; die wässerige Lösung ist neutral, kann unter Umständen (bei Anwesenheit von Quecksilberoxyd) auch alkalisch reagiren, wird durch Schwefelwasserstoff sogleich schwarz gefällt und gleichzeitig entsteht Blausäure, welche durch den Geruch wahrnehmbar. Aehnlich verhält sich gelbes Schwefelammonium, und wird im letzteren Falle die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit in einem flachen Porcellanschälchen im Wasserbade bis zur Trockene verdunstet, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und ein Tropfen Eisenchlorid- oder Eisenoxydlösung hinzugegeben, so färbt sich das Gemisch dauernd blutroth und behält auch beim Zutröpfeln von Salzsäure diese Farbe bei. Saure Zinnchlorürlösung scheidet metallisches Quecksilber in Gestalt eines grauen Niederschlages ab, unter gleichzeitigem Auftreten des Geruchs nach Blausäure; letzteres geschieht auch durch Salzsäure, aber ohne gleichzeitige Fällung. Alkalien, Jodkalium, Höllenstein, Eiweiss, Milch üben keine zersetzende Einwirkung aus, daher beide letztere nicht als Gegenmittel dienen können (vgl. § 41). Blankes Kupfer wird erst nach vorgängigem Betupfen mit Salzsäure amalgamirt.

Quecksilberoxyd (rothes Präcipitat) ist gelbroth, röthlichgelb oder blassgelb, je nach der Zertheilung und je nach der Gewinnungsweise, von hohem spec. Gewichte, wird beim Erhitzen einer Probe in einem trockenen Reagircylinder dunkler, fast schwarz, bei stärkerem und längerem Erhitzen vollständig zerlegt in aufsublimirendes metallisches Quecksilber und farbloses Sauerstoffgas, in dessen Bereich ein glimmender Spahn sich entflammt. Es ist in Wasser und Weingeist unlöslich, löslich in Säuren, besonders in Salzsäure; letztere Lösung enthält nun Quecksilberchlorid und verhält sich Reagentien gegenüber diesem entsprechend (vgl. o.).

Die in Wasser unlöslichen Quecksilberoxydsalze stellen spec. schwere, mehrentheils weisse Pulver dar (das basisch-schwefelsaure Quecksilberoxyd oder sogenannte Mineralturpeth ist gelb, das chromsaure Salz, zuweilen auch als Chromzinnober bezeichnet und in der Feuermalerei benutzt, ist roth), und geben, wie das Oxyd, mit Salzsäure eine farblose Lösung (mit Ausnahme des chromsauren Salzes, dessen Lösung gelbroth

ist und beim Erhitzen unter Zutröpfeln von Weingeist grün wird), welche Reagentien gegenüber als Quecksilberchloridlösung sich verhält.

Acute Quecksilbergifte.

Das weisse Präcipitat *(Hydragyrum praecipitatum album s. amidato-bichloratum)* ist ein spec. schweres weisses Pulver oder weisse leicht zerreibliche Massen; beim Erhitzen einer Probe in einem trockenen Reagircylinder wird es zersetzt und sublimirt vollständig auf unter Abgabe von Ammoniak, welches durch den Geruch wahrnehmbar. Eine vorangehende Schmelzung findet statt, (das Präparat der ältern) oder auch nicht (das Präparat der neueren Pharmakopöen). Es ist im Wasser unlöslich, giebt mit Salzsäure eine farblose Lösung, welche gegen Reagentien wie Quecksilberchloridlösung sich verhält, durch Alkalien aber weiss gefällt wird. Mit Salmiakgeist übergossen, behält das Präparat seine weisse Farbe bei.

Rhodanquecksilber oder Quecksilberrhodanid (auch Schwefelcyanquecksilber genannt und wesentlicher Bestandtheil einer gefährlichen Spielerei, der sogenannten Pharaoschlangen) ist ein weisses Pulver oder bildet lockere Zusammenhäufungen solchen Pulvers, an dem eigenthümlichen schlangenartigen Aufblähen beim Erhitzen einer kleinen Probe in einem dünnen Porcellanschälchen leicht erkenntlich; wird von Salzsäure bei gelindem Erwärmen leicht gelöst. Die mit Wasser verdünnte Lösung macht blankes Kupferblech silberweiss, wird durch Lösungen von Eisenchlorid oder eines Eisenoxydsalzes tief blutroth gefärbt, aber nicht gefällt.

Jodquecksilber ist grün, gelb oder roth, beim Erhitzen einer Probe in einem Reagircylinder vollständig flüchtig und giebt dabei im kältern Theile des Glases gelbe und rothe Krystalle, mit oder ohne eingemengte Quecksilberkügelchen. Die Lösung in Salzsäure geht in der Wärme nur mit dem rothen Präparate vollständig vor sich, bei den übrigen unter Zurücklassung eines grauen Rückstandes; die farblose heisse Lösung setzt beim Erkalten rothe Krystalle ab. Das rothe Jodquecksilber ist auch in Weingeist und Aether etwas löslich, sehr reichlich aber in einer wässerigen Lösung von Jodkalium. Schwefelwasserstoff fällt die letztere Lösung, welche farblos ist, anfangs gelb, dann roth und endlich, bei Ueberschuss an Schwefelwasserstoff, schwarz.

§ 87. Die in Wasser unlöslichen Quecksilberoxydulsalze und ebenso das sogenannte schwarze Quecksilberoxydul der Pharmakopöen *(Hydrargyrum oxydulatum nigrum, Mercurius solubilis Hahnemanni)* sind auch in verdünnter Salzsäure unlöslich, oder werden vielmehr dadurch in unlösliches Quecksilberchlorür (Calomel) übergeführt; die mit Wasser verdünnte und abfiltrirte Mischung wird daher durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert, es sei denn dass gleichzeitig Oxyd vorhanden, in welchem Falle allerdings eine farbige Trübung und auch schwarze Fällung eintritt. Sie sind in offic. reiner Salpetersäure löslich, die Lösung verhält sich gegen Reagentien wie oben S. 173 von der Lösung der in Wasser löslichen Quecksilberoxydulsalze angegeben.

Milde Quecksilbermittel.

Das Quecksilberchlorür oder Calomel kommt vor als schwere sehr compacte Bruchstücke von schüsselförmigen glasglänzenden krystallinischen weissen Massen, oder als schweres weisses Pulver mit einem Stich in das gelbliche, besonders nach dem Reiben oder Ritzen (der festen Massen) mit einem harten Körper. In einem trockenen Reagircylinder

Milde Quecksilbermittel.

erhitzt, verdampft es, ohne vorher zu schmelzen, vollständig und giebt ein weisses Sublimat; in Wasser, kalter offic. reiner Salzsäure und Salpetersäure ist es unlöslich, von einem Gemenge aus beiden Säuren wird es in der Wärme in Quecksilberchlorid übergeführt und als solches gelöst. Mit alkalischen Flüssigkeiten (Salmiakgeist, Kalkwasser) übergossen wird es grauschwarz. Mit Jodkaliumlösung befeuchtet wird es grün. Mit offic. reiner Salzsäure anhaltend gekocht, wird es allmälig in sich lösendes Quecksilberchlorid und in als graues Pulver sich abscheidendes metallisches Quecksilber umgewandelt. Eine ähnliche Wirkung übt auch, nur langsamer, Chlornatriumlösung aus.

Das schwarze Schwefelquecksilber ist ein schweres schwarzes Pulver (das *Hydrargyrum sulfuratum nigrum*, *Aethiops mineralis* der Pharmakopöen enthält einen grossen Ueberschuss von Schwefel und nicht selten auch fein zertheiltes unverbundenes Quecksilber, welches letztere wohl die arzneiliche Wirksamkeit des früher häufiger als gegenwärtig angewandten Präparats bedingte); in einem flachen Porcellanschälchen über der Weingeistlampe oder auch auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, verbrennt es mit blauer Flamme unter Ausstossung des Geruchs nach schwefeliger Säure, ohne Rückstand zurückzulassen und ohne die Kohle zu beschlagen (Unterschied von dem ebenfalls officinellen *Aethiops antimonialis*, welcher bei gleicher Behandlung einen weissen Beschlag der Kohle veranlasst). Aehnlich verhält es sich mit dem rothen Schwefelquecksilber, gewöhnlich Zinnober genannt, und letzteres ist ausserdem dadurch charakterisirt, dass es beim Uebergiessen mit ammoniakalischer Höllensteinlösung schwarz wird (diese von Bolley zuerst beobachtete, für echten Zinnober charakteristische Reaction, auf die Entstehung von Schwefelsilber beruhend, tritt auch ein, wenn damit bemalte Gegenstände mit dem Reagens betupft werden). Für sich in einem schmalen Reagircylinder erhitzt, sublimirt der Zinnober, wenn frei von feuerbeständigen Einmengungen vollständig auf. — Mit offic. reiner Salpetersäure übergossen und erwärmt, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, bleibt, wenn frei von Mennige, die Farbe unverändert; wird die Mischung nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt und filtrirt, so ist, wenn frei von rothem chromsaurem Blei- und Quecksilberoxyd, das Filtrat farblos und bleibt auch beim Hinzugegeben von viel Schwefelwasserstoffwasser unverändert. Auch Salzsäure ist ohne lösende Einwirkung. Durch ein Gemisch beider Säuren wird aber Zinnober in der Wärme zersetzt und das Quecksilber als Chlorid, der Schwefel als Schwefelsäure in Lösung übergeführt. — Gegen Cyankalium verhält sich Schwefelquecksilber, schwarzes und rothes, wie bereits S. 172 angeführt.

Ausmittelung von Quecksilber in organischen Gemengen.

Prüfung organischer Gemenge auf Quecksilber.

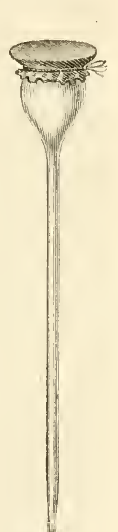
§ 88. *a*) Ein aliquoter Theil von dem Prüfungsobjecte wird, wenn consistent oder breiig, unmittelbar, wenn dünnflüssig nach vorgängigem Eindicken im Wasserbade, in den Destillirkolben Fig. 8, S. 31 oder Fig. 14, S. 70, je nach der Menge, gegeben, mit der 4—5fachen Menge offic. reiner Salzsäure übergossen, im Chlorcalciumbade der Destillation unterworfen und diese fortgesetzt, bis nichts mehr Wahrnehmbares überdestillirt. Das Destillat wird zunächst in der in § 100 angegebenen Weise

auf Blausäure (deren Anwesenheit würde bei nachherigem Auffinden von Quecksilber darauf hindeuten, dass letzteres wohl als Cyanquecksilber*) gegenwärtig gewesen) und auf Arsen (vgl. S. 89 u. 112) geprüft (Chlorquecksilber geht unter diesen Verhältnissen nicht über).

*) Wenn Veranlassung vorliegt, speciell auf Cyanquecksilber Bedacht zu nehmen, so ist es gerathen, die Destillation vorerst mit wenig und verdünnter Salzsäure vorzunehmen, da bei grossem Ueberschuss an Salzsäure wenig Blausäure leicht so vollständig in Ammon und Ameisensäure übergeführt sein kann, dass nichts davon in dem Destillate sich vorfindet.

Nachweis von Quecksilber im Allgemeinen.

Der erkaltete Rückstand im Kolben wird, wenn wenig beträchtlich, unmittelbar mit Aether digerirt, wenn einigermaassen beträchtlich, zunächst mit stärkstem Weingeist ausgezogen, der filtrirte geistige Auszug abdestillirt oder in einem Becherglase verdunsten gelassen und der Rückstand, wenn Fettstoff enthaltend, zunächst mit etwas Wasser aufgenommen, der wässerige Auszug durch ein zuvor benässtes Filter filtrirt, das Filtrat in einem Becherglase bei gelinder Wärme abermals concentrirt und dann mit Aether ausgeschüttelt (bei Abwesenheit von Fett kann der Rückstand vom weingeistigen Auszuge unmittelbar mit Aether ausgeschüttelt werden). Die mit Hülfe eines kleinen Scheidetrichters oder einer Kautschukpipette, Fig. 35, abgesonderte (indem man mit dem Daumen auf den Kautschukdeckel drückt, die Pipette dann in die ätherische Lösung senkt und darauf den Daumen entfernt) ätherische Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade verdunsten gelassen oder abdestillirt, je nach der Menge. Der Rückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen und die wässerige Lösung in kleinen Antheilen mit einem Streifen blanken Kupferblechs in der § 85, S. 171 beschriebenen Weise (nach vorgängigem Zusatze eines Tropfens Salzsäure zu dem also zu prüfenden Antheile), ferner mit verdünnter, überschüssige Salzsäure enthaltender Zinnchlorürlösung, mit Schwefelwasserstoffwasser, mit sehr verdünnter Jodkaliumlösung und mittelst der Combination aus Eisen und Platin (vgl. § 85, S. 171 u. ff.) geprüft. Beträgt die in letzter Instanz gewonnene wässerige Flüssigkeit nur sehr wenig, so stellt man nur die Kupferprobe unter Zuziehung von Palladiumpapier und die zuletzt erwähnte Probe, oder auch nur die erstere allein damit an, da diese in der That nach allen Richtungen hin vollkommen genügt.


Fig. 35.

b) Nachträglich können, wenn erforderlich, die Rückstände, welche vom Weingeist und Aether nicht aufgenommen worden, noch einer weiteren Prüfung unterworfen werden, indem man dieselben zu diesem Zwecke zusammengiebt, mit Wasser (Salzsäure wird immer noch in hinreichender Menge vorhanden sein) und einem kleinen Zusatze von chlorsaurem Kali in einem Setzkolben mit etwas langem Halse, auf dessen Mündung ein kleiner Trichter eingesetzt wird, auskocht, bis aller Geruch nach Chlor verschwunden, dann filtrirt und in das Filtrat Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen lässt. Wenn hierbei ein Niederschlag entstanden, so lässt man absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, sammelt den Bodensatz in einem Filter, süsst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gut aus, spült dann denselben aus dem vorher durchstochenen Filter mittelst der Spritzflasche in ein Kölbchen ein, fügt Kali-

lösung bis zur alkalischen Reaction hinzu und lässt abermals Schwefelwasserstoffgas bis zur vollständigen (vgl. § 85, S. 172) Sättigung einströmen. Man lässt von Neuem absetzen, giesst ab, giebt schwefelwasserstoffhaltiges Wasser auf, lässt absetzen u. s. w., bis das Abgegossene nicht mehr alkalisch reagirt. Die abgegossene alkalische Flüssigkeit muss beim Uebersättigen mit reiner Salzsäure eine reine weisse Trübung erleiden) eine orangegelbe Trübung würde auf Antimon, eine blassgelbe auf Zinn hinweisen, eine missfarbige braune Trübung und Fällung kann aus abgeschiedener organischer Substanz, mit Schwefel gemengt, bestehen vgl. S. 116). Auf den von der alkalischen Flüssigkeit nicht aufgenommen, in dem Kölbchen zurückgebliebenen Bodensatz wird etwas von einer verdünnten Lösung von Kalium- oder Natriumsulfhydrat und einige Tropfen Kali- oder Natronlösung gegeben, das Gefäss verschlossen unter zuweiligem Umschütteln eine kurze Weile hingestellt, der Inhalt endlich abfiltrirt, Kölbchen und Filter mit etwas Wasser, dem ein wenig alkalisches Sulfhydrat zugesetzt worden, nachgespült und in das Filtrat Schwefelwasserstoffgas bis zur völligen Sättigung eingeleitet. War Schwefelquecksilber in dem ursprünglichen Niederschlage enthalten gewesen, so ist es von der überschüssiges Alkali enthaltenden Sulfhydratlösung mit Zurücklassung des einen oder des andern etwa vorhandenen, unter solchen Verhältnissen nicht löslichen Schwefelmetalls (Schwefelblei, Schwefelkupfer, Schwefelwismuth) aufgenommen und darauf beim Uebersättigen mit Schwefelwasserstoff als schwarzer Niederschlag wieder abgeschieden worden. Ist daher ein solcher Niederschlag entstanden, so kann dieser unter solchen Verhältnissen kaum etwas anderes als Schwefelquecksilber sein. Um aber dies unzweifelhaft zu constatiren, lässt man absetzen, giesst ab, giesst von Neuem Wasser auf u. s. f. bis der Niederschlag gut ausgesüsst ist. Man spült letzteren hierauf in ein Porcellanschälchen ein, lässt eintrocknen, mischt etwas Magnesit oder wasserleeres kohlensaures Natron und Cyankalium hinzu, trocknet das Gemenge sehr scharf aus, füllt es dann in ein Reductionskölbchen (S. 85, Fig. 21) ein und erhitzt es schliesslich über der Weingeist- oder Gasflamme zum Glühen. Das Schwefelquecksilber wird reducirt und das Metall lagert sich im kältern Theile der Röhre in Gestalt von durch die Lupe leicht erkennbaren Kügelchen ab. Am präcisesten wird die Reduction ausgeführt, wenn man hierzu des in beigegebener Figur 36 (S. 179) dargestellten Apparats sich bedient (in A wird mittelst reinen Zinks und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas entwickelt, B enthält behufs Austrocknung des durchströmenden Gases reine concentrirte Schwefelsäure, in a befindet sich das Gemeng aus Schwefelmetall, Cyankalium und Magnesit oder auch wasserleerem kohlensaurem Natron*). Nachdem die Gasentwickelung eine Weile angehalten, somit alle atmosphärische Luft aus dem Apparat ausgetrieben ist, wird die Lampe angezündet, die Flamme aber anfangs tief und sehr klein gehalten und nur sehr allmälig bis zum Glühen des Röhreninhalts gesteigert. Das reducirte Quecksilber sublimirt in den engern Theil der Röhre auf, welche man nach beendetem Versuche mittelst einer kantigen Feile abschneidet.

---

*) Das Einbringen wird am besten auf die Weise bewerkstelligt, dass man das vorgängig gut ausgetrocknete Gemeng auf ein schmales rinnenförmig gebogenes Streifchen Kartenpapiers schüttet, dieses dann in die Röhre einschiebt, umdreht und behutsam wieder herauszieht.

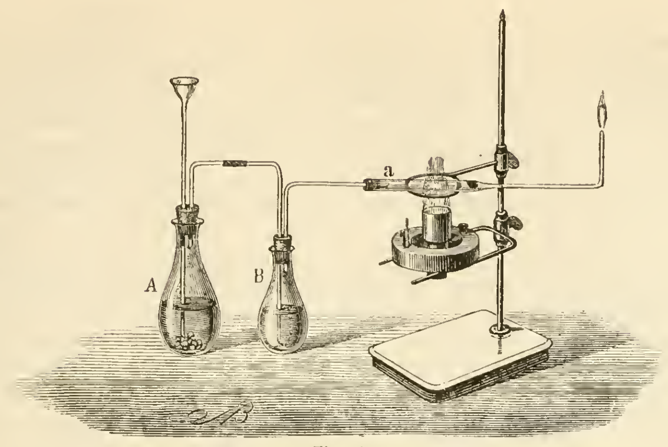


Fig. 36.

c) Hatte sich in erster Instanz *(a)* kein Quecksilber ergeben, wohl aber in der letztern *(b)*, so geht zunächst unzweifelhaft daraus hervor, dass dieses Metall nicht in einer durch Salzsäure aufschliessbaren Form, also nicht als acutes Gift, vorhanden gewesen ist, nicht aber umgekehrt, indem in der That Quecksilberchlorür oder Calomel (gleichviel ob es ursprünglich als solches vorhanden war, oder durch Einwirkung der Salzsäure auf vorhanden gewesene Quecksilberoxydulverbindungen erst entstanden ist) durch lang anhaltendes Kochen mit einem grossen Uebermaasse von Salzsäure theilweise zerlegt und unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber in Quecksilberchlorid übergeführt werden kann (vgl. S. 176). Somit kann Quecksilber gleichzeitig sowohl in der salzsauren Flüssigkeit, als auch in dem von der Salzsäure nicht aufgenommenen Rückstande sich vorfinden. Erlaubt es daher die Beschaffenheit des Prüfungsobjects, so muss, um erforderlichen Falls Gewissheit darüber zu erlangen, ein anderer Theil desselben zunächst ohne alle vorgängige heisse Behandlung mit einer Säure, mit stärkstem Weingeiste, dem etwas reine Salzsäure zugesetzt wird, kalt ausgezogen, der filtrirte Auszug abdestillirt oder verdunstet, je nach der Menge, und der Rückstand nun mit Aether behandelt werden (bei vorhandener Fettsubstanz in dem Rückstande nach Entfernung des Weingeistes, ist es zweckmässig, diese in der oben beschriebenen Weise zu beseitigen). Findet sich nun Quecksilberchlorid in der aetherischen Lösung oder vielmehr in dem nach Verdunsten des Aethers Zurückgebliebenen, so ist dies ein vollgültiger Beweis, dass das Quecksilber entweder als Chlorid (Aetzsublimat), oder als eine durch sehr verdünnte Salzsäure in der Kälte in Quecksilberchlorid überführbare Verbindung (Quecksilberoxyd, Quecksilberoxydsalz, weisses Präcipitat, Cyanquecksilber, Quecksilberrhodanid), also als ein acutes Quecksilbergift in dem der Untersuchung unterworfenen Gegenstande enthalten gewesen ist.

Nachweis von Quecksilber als acutes Gift.

Bei vorhandenem Cyanquecksilber findet sich, wie bereits angeführt, Blausäure in dem salzsauren Destillate. — Bei vorhandenem Quecksilberrhodanid färbt sich die salzsaure Mischung vor der Destillation beim Zusatze von Eisenchloridlösung blutroth.

12*

Specielle Prüfung auf Quecksilberchlorid.

d) Ist das Untersuchungsobject eine einfache Arzneimischung, so z. B. sogenannte Calomelpulver (Mischung aus Calomel und Zucker, worin bei langer Aufbewahrung an einem nicht sehr trockenen Orte Quecksilberchlorid sich erzeugt haben kann) oder Pillen, und die Prüfung speciell auf Quecksilberchlorid gerichtet, so wird der Gegenstand in einem verschlossenen Kölbchen mit Aether wiederholt, unter zuweiligem Umschütteln digerirt (Pillen, wenn unmittelbar zu Pulver zerreiblich, werden vorher zerrieben, wenn nicht trocken zerreiblich, zunächst mit wenig Wasser angerührt und die syrupige Masse in das Gefäss gegeben). Die ätherische Flüssigkeit wird in ein Becherglas klar abgegossen, in freier Luft verdunsten gelassen, der Rückstand mit wenigem Wasser aufgenommen und die Lösung nun, wenn die Quantität sehr gering ist, in geeigneter Weise mikrochemisch und mikroskopisch (d. h. indem man mittelst eines Glasstabes einzelne Tropfen von dem Prüfungsobjecte mit einzelnen Tropfen verdünnter Jodkaliumlösung, Zinnchlorürlösung, Höllensteinlösung auf verschiedene Objectträger eines Mikroskops zusammenbringt) auf Quecksilber und Chlor geprüft. Haben diese Versuche kein Quecksilber ergeben, so giebt man von Neuem Aether auf den in dem Kölbchen verbliebenen Absatz, fügt einen Tropfen oder soviel offic. reine Salzsäure hinzu, als erforderlich, um eine schwachsaure Reaction hervorzubringen, und verfährt dann weiter wie im Vorhergehenden, nur dass zuletzt die Prüfung mit Höllensteinlösung selbstverständlich unterlassen wird. Das Auffinden von Quecksilber bei letzterm Verfahren würde auf die Anwesenheit von Quecksilberoxyd oder weissem Präcipitat hinweisen.

8. Silbergifte.

Silbermetall.

§ 89. Silber ist, wenn rein, das weisseste und, wenn polirt, das glänzendste Metall, bei gleichem Volum halb so schwer (10,5) als das ebenfalls weisse Platin, schmilzt bei nahehin 1000° C., also etwas leichter als Kupfer, erleidet dabei keine Oxydation. Mit der dreifachen Menge offic. reiner Salpetersäure übergossen und gelind erwärmt, wird es rasch oxydirt und als salpetersaures Silberoxyd vollständig (so Feinsilber, Brandsilber, echtes Blattsilber) gelöst (ein unlöslicher weisser Rückstand würde auf Zinngehalt hinweisen; ein geringer schwarzbrauner Rückstand, welcher auch bei nachträglicher heisser Behandlung mit Salpetersäure nicht verschwindet, ist wahrscheinlich Gold, ein grauer Platin). Die erwärmte Lösung ist farblos, bleibt beim Eintröpfeln in reines Wasser ungetrübt, ebenso auch wenn der hierdurch verdünnten Lösung nachträglich etwas verdünnte Schwefelsäure zugegeben wird (Abwesenheit von Blei). Letztere Mischung, mit einem Uebermaasse von Salmiakgeist versetzt, bleibt klar (Abwesenheit von Aluminium) und färbt sich nicht blau (Abwesenheit von Kupfer). Dagegen wird auch die sehr verdünnte Silberlösung durch Schwefelwasserstoff sogleich schwarz (Schwefelsilber), durch Chlorwasserstoffsäure augenblicklich käsig weiss (Chlorsilber) getrübt und gefällt. Die letztere Trübung verschwindet nicht bei weiterem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure (Unterschied von der Wismuthreaction), wohl aber und sehr rasch durch Salmiakgeist (Unterschied von der Bleioxyd- und Quecksilberoxydulreaction). Beide Reactionen sind für Silber in Auflösung sehr charakteristisch, besonders die letztere, welche in ihrer Gesammtheit unter

Ueberführung in Lösung und Verhalten dieser zu Reagentien.

den Metallen nur dem Silber zukommt. Die durch einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff ausgefällte saure Silberlösung erleidet, nach Austreibung allen überschüssigen Schwefelwasserstoffs durch Erwärmen, durch Ammoniak keine Fällung (eine gallertartige weisse Trübung würde auf Aluminium-Gehalt hinweisen) und ebenso auch nicht bei nachträglichem Zusatze von Schwefelammonium zu der ammoniakalischen Mischung (eine schwärzliche Trübung könnte durch einen Gehalt an Eisen, Nickel oder Kobalt veranlasst sein).

Charakteristisches Verhalten des Schwefelsilbers und

Der durch Schwefelwasserstoff in Silberlösung hervorgebrachte Niederschlag ist, wie schon erwähnt, Schwefelsilber und als solches durch folgendes Verhalten charakterisirt. Er ist unlöslich in alkalischen Flüssigkeiten und Lösungen von alkalischen Schwefelmetallen, auch bei Gegenwart von freiem Alkali (Unterschied von Schwefelquecksilber vgl. § 85, S. 172), ebenso in Cyankaliumlösung (Unterschied von Schwefelkupfer); setzt sich aus der Flüssigkeit, worin er entstanden, leicht ab, lässt sich auch leicht abfiltriren und aussüssen und erleidet dabei durch Einwirkung der Luft keine Veränderung. Wird aber derselbe in einem Porcellanschälchen oder Becherglase mit offic. reiner Salpetersäure übergossen und diese im Wasserbade darüber abgedunstet, so verschwindet die schwarze Farbe (weiterer Unterschied vom schwarzen Schwefelquecksilber), es geht das Schwefelsilber unter Abscheidung von Schwefel in salpetersaures Silberoxyd über, und die durch nachträgliche Behandlung mit Wasser gewonnene Lösung wird durch verdünnte Schwefelsäure nicht getrübt (Unterschied vom Schwefelblei), wohl aber durch Chlorwasserstoffsäure, wovon ein Ueberschuss die Trübung nicht aufhebt (Unterschied von Schwefelwismuth). Die trübe salzsaure Mischung wird durch Salmiakgeist in Ueberschuss wieder klar, bleibt aber ungefärbt. — Wird vollkommen trockenes Schwefelsilber in Cyankalium, welches man im eisernen Löffelchen oder in einem kleinen Porcellantiegel über der Weingeistlampe zum Schmelzen gebracht, eingetragen, so wird es reducirt und das Silber bleibt bei Aufnahme der Schmelze mit Wasser in schwammiger Form zurück, kann aber bei nachträglichem Erhitzen auf der Kohle mittelst des Löthrohrs leicht zu einem silberglänzenden Korne geschmolzen werden, und wird beim Betupfen mit einer Auflösung von rothem chromsaurem Kali in offic. reiner Salpetersäure zinnoberroth, durch Bildung von chromsaurem Silberoxyd.

Wenn Gewissheit vorhanden, dass dem Schwefelsilber weder ein fremdes Schwefelmetall noch auch überschüssiger Schwefel beigemengt ist, so kann es zur quantitativen Bestimmung des Silbers, wo solche wünschenswerth, benutzt werden. Zu diesem Behufe wird es in einem tarirten Filter gesammelt, vollständig ausgesüsst, bei 100° C. anhaltend getrocknet und dann gewogen. Die Zusammensetzung entspricht dem Verhältnisse $AgS = 124$, folglich ergiebt jedwede Menge reinen Schwefelsilbers durch Division mit 1,148 oder durch Multiplication mit 0,871 die entsprechende Menge Silber, und letztere mit 1,57 multiplicirt die entsprechende Menge reinen Höllensteins.

des Chlorsilbers.

Der Chlorsilberniederschlag erscheint, wie bereits erwähnt, käsig, weiss, wird am Lichte violett und endlich schwarz, ist in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure unlöslich, löslich in Salmiakgeist, in Lösungen von Cyankalium und von unterschwefeligsaurem Natron. Alle diese Lösungen werden durch Schwefelwasserstoff schwarz gefällt. Werden einige Tropfen von der ammoniakalischen Lösung auf eine vorgängig etwas vertiefte Stelle der Löthrohrkohle gegeben, darauf durch Hinüberleiten der Löthrohrflamme verdunstet und nun auf den trockenen Rückstand die innere Flamme gerichtet, so wird das Chlorsilber reducirt und die Stelle der Kohle erscheint mit unzähligen Metallkügelchen bedeckt, welche mit der Lupe betrachtet silberglänzend erscheinen und, nach dem Erkalten mit einem Tropfen der salpetersauren Lösung von chromsaurem Kali befeuchtet, eine dunkel zinnoberrothe Farbe annehmen. — Wird trockenes Chlorsilber mit Soda gemengt auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, so wird es leicht zu metallischem Silber reducirt, welches zu einem oder zu mehreren Körnern zusammenfliesst und leicht als solches erkannt werden kann. Gegen feurigflüssiges Cyankalium verhält es sich wie Schwefelsilber, doch muss beim Ausziehen der geschmolzenen Masse mit Wasser das überschüssige Cyankalium

rasch entfernt werden, da es sonst von Neuem auf das schwammige Silber auflösend einwirkt.

Das Chlorsilber kann ebenfalls zur quantitativen Bestimmung des Silbers dienen. Es wird zu diesem Behufe in einem tarirten kleinen Filter gesammelt, bei Lichtabschluss vollständig ausgesüsst, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, darauf scharf getrocknet und gewogen. Die Zusammensetzung des Chlorsilbers entspricht den Verhältnissen $AgCl = 143{,}43$, es giebt folglich jedwede Menge desselben durch Division durch 1,328 oder durch Multiplication mit 0,75262 die entsprechende Menge reinen Silbers.

Legirtes Silber.

§ 90. Reines Silber wird weder von säuerlichen noch von salzigen Nahrungsmitteln irgend wie angegriffen, kann daher denselben keinerlei schädliche Eigenschaften ertheilen. Dies ist aber mit vielen silberähnlichen Metallgemischen (Legirungen) nicht in gleichem Maasse der Fall, indem diese entweder überhaupt kein Silber, oder solches nur als oberflächlichen Ueberzug (Versilberung), oder mit andern Metallen legirt enthalten, so mit Kupfer im gemünzten Silber und im Probesilber der Silberarbeiter, mit Nickel im sogenannten Drittelsilber oder tiers-argent (manche ebenfalls als Drittelsilber bezeichnete Silberlegirungen enthalten neben Silber, 27—30 Proc., Kupfer, Zink und Nickel, noch andere bestehen aus Silber und Aluminium), mit Kupfer und Zink in den neuen französischen Scheidemünzen, mit Kupfer, Nickel und Zink in den schweizerischen und belgischen Scheidemünzen, im China- und Perusilber, welche letztere jedoch mehrentheils nur oberflächlich auf galvanischem Wege übersilbertes Neusilber oder Argentan sind. Bleiben aus solchen kupferhaltigen Legirungen verfertigte Gegenstände, z. B. Löffel, mit den genannten Nahrungsmitteln längere Zeit in Berührung, so wird nach Abnutzung der reinen Silberfläche Kupfer mehr oder weniger schnell oxydirt und gelöst, geht somit in die Nahrungsmittel über und vergiftet dieselben.

Ob ein silberähnlicher Gegenstand überhaupt Silber ist oder solches wesentlich enthält, erfährt man am schnellsten mit Hülfe der Runge'schen Probe, welche darin besteht, dass man den Gegenstand an irgend einer Stelle mittelst eines Glasstabes mit einem Gemisch aus einer Auflösung von 1 ½ Theile rothem chromsaurem Kali in 16 Theilen Wasser und 2 Theilen conc. Schwefelsäure (an dessen Stelle auch eine gesättigte Lösung desselben chromsauren Kalis in offic. reiner Salpetersäure benutzt werden kann) betupft. Hat man es mit reinem Silber zu thun, oder mit einer Silberlegirung, welche mindestens 50 Proc. Silber enthält, so entsteht sofort ein sehr charakteristischer rother Flecken durch Bildung von chromsaurem Silberoxyd. Weil aber der fragliche Gegenstand auch nur oberflächlich übersilbert sein könnte, so muss man, um auch hierüber Gewissheit zu erlangen, die Prüfung auf einer Stelle der Oberfläche wiederholen, welche vorher abgeschabt worden ist. Hat man sich nun von einem wesentlichen Silbergehalt des Gegenstandes überzeugt, und will man ferner die Löthigkeit, d. h. dessen Silbergehalt quantitativ kennen lernen, so geschieht dieses seitens der Silberarbeiter annähernd durch die hydrostatische Probe (nach Karmasch) und durch die einfache Strichprobe (beide aber nur bei Silberkupferlegirungen anwendbar), oder durch die Strichprobe unter Zuziehung von Salpetersäure und Kochsalzlösung, am genauesten aber durch die analytisch-chemische Probe, welche allerdings den Verbrauch eines aliquoten Theils des Gegenstandes bedingt (vgl. Handb. d. angew. chem. Analyse, 1871, S. 86).

Salpetersaures Silberoxyd.

§ 91. Von Silberpräparaten ist wesentlich das salpetersaure Silberoxyd *(Argentum oxydatum nitricum)* sowohl krystallisirt (Silbersalpeter), als auch in Stängelchen gegossen (Höllenstein, *Lapis infernalis*) eine Handelswaare und wird technisch und arzneilich benutzt. Das krystallisirte Präparat bildet farblose rhombische Blätter oder Tafeln, das

geschmolzene weisse oder grauweisse Stängelchen von der Länge und Dicke eines Gänsekiels und darunter, auf dem Bruche concentrisch-strahlig erscheinend (das salpeterfreie Präparat). Auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, schmilzt es leicht, stösst röthlich gelbe Dämpfe aus und hinterlässt endlich auf der Kohle einen Ueberzug von reinem Silber, welcher bei stärkerem Erhitzen zu einem silberglänzenden Korn zusammen fliesst. Beide Arten des Präparats sind in dem gleichen Gewichte reinen Wassers löslich, diese concentrirte Lösung wird beim Eingiessen in stärksten Weingeist nicht getrübt (Abwesenheit von Salpeter, welcher jedoch vorschriftsmässig zu $^2/_3$ in dem salpetrisirten Höllenstein der Ph. Bor. und Germ. 1872 enthalten ist) und beim Eintröpfeln in Salmiakgeist nicht gebläuet (Abwesenheit von Kupfer); die Oberhaut, überhaupt organisches Gewebe wird dadurch allmälig schwarz gefärbt. Die Lösung, auch die sehr verdünnte, schmeckt höchst widerlich metallisch und verhält sich Reagentien gegenüber, wie S. 181 von der mittelst Salpetersäure gewonnenen Silberlösung angegeben.

Ermittelung von Silber in organischen Gemengen.

Prüfung von organischen Gemengen auf Silbergehalt.

§ 92. Um organische Gemenge irgend welcher Art auf Silbergehalt zu prüfen, versetzt man davon in einem Setzkolben, wenn flüssig, unmittelbar, wenn fest oder breiig, nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser, mit reiner Salzsäure bis zur stark sauren Reaction, lässt das Gemisch eine kurze Weile aufkochen, dann erkalten und nach nochmaliger weiterer Verdünnung mit Wasser absetzen. Man giesst nach längerer Zeit die klare Flüssigkeit ab, sammelt den Bodensatz in einem Filter, spült Kolben und Filter so oft mit neuen Portionen reinen Wassers aus, bis das Abfliessende nicht mehr sauer reagirt, tränkt dann das Filter und Inhalt mit einer gesättigten Lösung von reinem kohlensaurem Natron und lässt trocken werden. Man faltet das trockene Filter zusammen und legt es in einen zwischen Kohlen oder über der Lampe bis zum Glühen erhitzten oder zu erhitzenden hessischen Tiegel oder Porcellantiegel je nach der Menge. Nachdem die Einäscherung oder Verkohlung vollendet, lässt man erkalten, giebt den kohligen Rückstand, nachdem derselbe zerrieben worden, in einen Kolben, giesst reines Wasser auf, schüttelt, lässt absetzen, giesst ab und wiederholt diese Operationen mehrmals, bis das abfliessende Wasser nicht mehr alkalisch reagirt und angesäuerte Höllensteinlösung nicht mehr trübt. Auf den also ausgezogenen Rückstand wird nun offic. reine Salpetersäure gegeben, das Gemisch längere Zeit erwärmt, darauf mit Wasser verdünnt und filtrirt, ausgesüsst, das Filtrat heiss mit etwas Salzsäure versetzt und längere Zeit an einem finstern Orte bei Seite gestellt. Hat sich nach Verlauf der Zeit ein weisser käsiger Absatz gebildet, so kann dieser kaum etwas anderes sein als Chlorsilber. Man giesst die überstehende Flüssigkeit ab, sammelt den Bodensatz in einem Filter, süsst aus, bis das Abfliessende nicht mehr sauer reagirt, lässt dann trocken werden und unterwirft denselben einer weitern Prüfung (vgl. S. 181).

Bei Ausführung der Prüfung durch Destillation mit Salzsäure, wie solche in den vorhergehenden Abschnitten wiederholt beschrieben worden, und eben so bei der Behandlung der fraglichen Objecte mit verdünnter Salzsäure und chlorsaurem Kali (vgl. S. 118), bleibt Silber, wenn vor-

handen, beim Abfiltriren oder Abseihen des mit vielem Wasser verdünnten Destillationsrückstandes oder der sauren Abkochung zum allergrössten Theile als Chlorsilber in dem Filter oder Seihetuche zurück und kann in der vorbeschriebenen Weise darin aufgesucht werden. — Bei Ausführung des Wöhler'schen Verfahrens (vgl. S. 122) geht es in die saure Flüssigkeit über und wird durch Schwefelwasserstoff daraus (wie Kupfer, Blei, Wismuth) als schwarzes Schwefelsilber wieder abgeschieden. Behufs näherer Constatirung wird der schwarze Niederschlag, wenn ein solcher entstanden, wie a. a. O. näher beschrieben, zunächst mit Kalium- oder Natriumsulfhydrat ausgezogen, das Ungelöste darauf, nach vorgängigem Aussüssen, in einem Porcellanschälchen mit offic. reiner Salpetersäure übergossen und diese im Wasserbade darüber abgedunstet. Wird der trockene Rückstand nun mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtrirt, das Filtrat zunächst mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt, wenn hierdurch nach einiger Zeit eine Trübung (schwefelsaures Bleioxyd) entstanden, abermals filtrirt und zu dem Filtrate etwas Salzsäure gegeben, so entsteht, wenn Schwefelsilber in dem durch Schwefelwasserstoff bewirkten schwarzen Niederschlage enthalten war, eine weisse Trübung und ein käsiger weisser Niederschlag, welcher durch mehr Salzsäure nicht aufgenommen wird, somit nur Chlorsilber sein kann. Der Niederschlag wird in einem tarirten Filter gesammelt, ausgesüsst, getrocknet und gewogen. Dessen Identität kann dann noch durch eine weitere Prüfung (Behandeln mit Soda auf der Kohle vor dem Löthrohre) constatirt werden (vgl. S. 181).

Ermittelung von Silber in Geweben u. dgl.

Wenn es die Aufgabe sein sollte, vegetabilisches oder animalisches Gewebe (z. B. schwarz oder grau gefleckte oder gezeichnet baumwollene oder leinene Stoffe, schwarzgefärbte Haare) auf Silbergehalt zu prüfen, so geschieht dieses am einfachsten auf die Weise, dass man den betreffenden Gegenstand zunächst in einem flachen dünnen Porcellanschälchen oder in einem Schälchen aus Eisenblech einäschert, zu der zurückgebliebenen geringen Menge Asche nach dem Erkalten (im Porcellanschälchen) ein wenig von einer Mischung aus Salzsäure und Salpetersäure giebt, darauf eintrocknen lässt, den trockenen Rückstand im Schälchen selbst mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammon übergiesst, eine Zeit lang digerirt und die Flüssigkeit hierauf abfiltrirt. War in der Asche Silber enthalten gewesen, so ist dieses durch die Säuren zunächst in Chlorsilber übergeführt worden und letzteres in die ammoniakalische Flüssigkeit übergegangen. Wird etwas von dieser letztern in Schwefelwasserstoffwasser getröpfelt, so entsteht in solchem Falle eine schwärzliche Trübung, und werden ferner einige Tropfen von der ammoniakalischen Lösung in der S. 181 beschriebenen Weise auf der Löthrohrkohle behandelt und geprüft, so kann ebenfalls bei Gegenwart von Silber die a. a. O. beschriebene charakteristische Reaction wahrgenommen werden. — Oder man lässt die ammoniakalische Flüssigkeit in einem kleinen Becherglase verdunsten, übergiesst den Rückstand mit etwas wenigem von einer conc. Lösung von unterschwefeligsaurem Natron, digerirt eine Zeit lang, wodurch Chlorsilber, wenn vorhanden, gelöst wird, giesst die klare Flüssigkeit in einen schmalen Reagircylinder und senkt einen dicken blanken Messingdraht hinein. Bei Anwesenheit von Silber erscheint der eingesenkte Theil des Drahts nach einigen Stunden mit einer Silberschicht bedeckt, welche auch bei Gegenwart nur sehr geringer Silberspuren mit der Lupe deutlich erkannt werden kann (Hager).

Um in weissen Stoffen ohne Verletzung des Gewebes einen Silberflecken als solchen zu erkennen, genügt es mehrentheils, den fraglichen grauen oder schwarzen Flecken mit der mehr erwähnten salpetersauren oder schwefelsauren Lösung von chromsaurem Kali vorsichtig zu betupfen — bei vorhandenem Silber geht die graue oder schwarze Farbe in eine rothe über und bleibt nach dem Abspülen mit etwas Wasser. Durch nachträgliche Digestion mit Salmiakgeist wird auch diese hinweggenommen. — Werden Silberflecken mit Bromwasser betupft und nach kurzer Zeit Salmiakgeist hinzugegeben, so verschwindet de.

Flecken vollständig. Die ammoniakalische Flüssigkeit kann nöthigenfalls in zweckmässiger Weise gesammelt und in gleicher Weise wie ammoniakalische Chlorsilberlösung auf der Kohle eingetrocknet, in der innern Löthrohrflamme geglüht und die Stelle hierauf mit der sauren Lösung von chromsaurem Kali geprüft werden (vgl. S. 182).

9. Goldgifte.

Erkennung echten Goldes und echter Vergoldung.

§ 93. Gold wird, wenn echt, von salzigen und einfachen säuerlichen Flüssigkeiten nicht im mindesten angegriffen, schützt auch andere leicht oxydirbare Metalle vor solchem Angriffe, wenn diese damit in hinreichendem Maasse überzogen (vergoldet) sind. Die Echtheit des Goldes ergiebt sich leicht aus seiner vollständigen Unlöslichkeit sowohl in reiner Salzsäure, als auch in reiner Salpetersäure (übereinstimmend mit Platin), gleichviel ob kalt oder warm, und aus dem specif. Gewichte 19,2—19,5), in welcher letzteren Beziehung es unter den gangbaren Metallen nur dem Platin nachsteht, welches letztere aber weiss ist. Die Echtheit eines Goldüberzugs (Vergoldung) wird am schnellsten mittelst einer verdünnten wässerigen Lösung von Kupferchlorid (durch Auflösen von kohlensaurem Kupferoxyd oder auch Grünspan in offic. reiner Salzsäure und nachträgliches Verdünnen mit der achtfachen Wassermenge gewonnen) erkannt, indem man den fraglichen Gegenstand, nach vorgängiger Entfernung von etwa darauf haftendem Lack durch Bestreichen mit stärkstem Weingeiste und Abwischen, damit betupft. Eine echte Vergoldung bleibt unverändert, auf einer unechten entsteht ein schwarzer Flecken. Aehnlich verhält sich eine Lösung von Höllenstein in 15 Theilen Wasser. Auch salpetersaure Quecksilberoxydullösung kann zu gleichem Zwecke benutzt werden — echter Goldüberzug erleidet dadurch keine Veränderung, bei unechtem entsteht an der benetzten Stelle in wenigen Augenblicken ein weisser Flecken.

Verhalten der sauren Goldlösung zu Reagentien.

Von einem Gemisch aus Salzsäure und Salpetersäure wird Gold leicht aufgenommen (bei einem Gehalt an Silber wird letzteres Metall, besonders beim Verdünnen der sauren Lösung mit Wasser, als Chlorsilber abgeschieden). Die Lösung ist goldgelb, hinterlässt beim Abdunsten auf dem Wasserbade Goldchlorid, welches von Wasser wiederum mit derselben Farbe leicht aufgenommen wird. Wird etwas von der Lösung in Schwefelwasserstoffwasser getröpfelt, so entsteht eine schwarzbraune Trübung und allmälig ein gleicher Niederschlag von Schwefelgold, welches in gelben Lösungen von alkalischen Sulfureten löslich ist, beim Zusatze einer Säure sich aber wieder abscheidet (mit überschüssigem Schwefel gemengt), und beim Erhitzen in einem offenen Porcellanschälchen metallisches Gold hinterlässt. — In eine sehr verdünnte Lösung von Zinnchlorür, welche, wie mehrentheils, gleichzeitig auch Zinnchlorid enthält, getröpfelt, ruft die Goldchloridlösung sogleich eine purpurrothe, zuweilen mehr violette oder ins braunrothe neigende Färbung hervor und allmälig auch einen ähnlichen Niederschlag, besonders bei vorhandener überschüssiger Säure. — In eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul oder Eisenchlorür getröpfelt, scheidet sich sofort metallisches Gold aus, welches in Gestalt eines höchst feinen braunen Pulvers in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, und diese letztere erscheint bei durchfallendem Lichte schwärzlichblau schillernd. — Wird der übrige Theil der Goldlösung in einem kleinen Becherglase mit einer Lösung von

reiner Oxalsäure versetzt, das Gemisch auf dem Wasserbade eintrocknen gelassen, der Rückstand darauf mit Wasser aufgenommen, so ist alles Gold metallisch abgeschieden in Gestalt von Blättchen, welche auch zum Theile die Wandungen des Gefässes überziehen. Die klar abgegossene Flüssigkeit ist nun, wenn das Gold kupferfrei war, farblos, gegenfalls aber bläulich und dies noch mehr beim Uebersättigen mit Salmiakgeist.

Goldpräparate.

§ 94. Von Goldpräparaten wird wesentlich das Goldchlorid sowohl rein (*Chloridum auricum, Aurum chloratum s. muriaticum purum*), als auch mit Chlornatrium verbunden (*Auro-Natrium chloratum crystallis., Chlor-auras natricus, Sal Auri Figuieri*) und gemengt (*Auro-Natrium chloratum* Ph. Bor. und Germ. 1872, *Aurum muriaticum natronatum inspissatum, Sal Auri de Gozzi*), in manchen Künsten und Gewerben und auch als Arzneimittel benutzt, ist daher eine Handelswaare und findet sich in gewissen Werkstätten vor. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether (das kochsalzfreie) reichlich löslich. Die wässerige Lösung hat eine goldgelbe Farbe, schmeckt widerlich, färbt die Oberhaut purpurfarben und verhält sich Reagentien gegenüber wie im vorhergehenden § angegeben. — Ausserdem kommt im Handel noch das unterschwefeligsaure Goldoxydul-Natron (Goldsalz von Fordos und Gélis) vor, wovon in der Daguerreotypie und Photographie Anwendung gemacht wird. Es bildet sehr feine und lockere weisse Krystallnadeln, ist geruchlos, schmeckt süss, ist in Wasser reichlich, viel weniger in Weingeist löslich. Die wässerige Lösung ist farblos und es wird das Gold darin durch Eisenoxydulsalz, Zinnchlorür- und Oxalsäurelösung nicht angezeigt, Schwefelwasserstoff bewirkt jedoch allmälig eine schwarzbraune Fällung von Schwefelgold. Für sich in einem dünnen Porcellanschälchen stark erhitzt, wird das Salz zersetzt, hinterlässt schwefelsaures Natron und metallisches Gold.

Ermittelung von Gold in organischen Gemengen.

Prüfung organischer Gemenge auf Goldgehalt.

§ 95. Sollen Gemenge organischer Stoffe speciell auf Goldgehalt geprüft werden, so verfährt man am einfachsten folgendermaassen. Das Prüfungsobject wird zunächst, wenn nöthig, in einer Porcellanschaale bis zur breiigen Consistenz verdunstet, darauf nahehin das gleiche Gewicht reines krystallisirtes kohlensaures Natron hinzugemischt, das Ganze eingetrocknet und die trockene Masse in einem irdenen Tiegel bis zur vollständigen Verkohlung erhitzt. Nach dem Erkalten wird die kohlige Masse zerrieben, in einem Setzkolben wiederholt mit Wasser übergossen, vollständig absetzen gelassen, die klare Flüssigkeit abgegossen u. s. w., bis das Abfliessende nicht mehr oder kaum noch alkalisch reagirt. Man übergiesst hierauf den in solcher Weise wohl ausgesüssten Rückstand mit einer Mischung aus gleichviel offic. reiner Salzsäure und Wasser, giebt etwas chlorsaures Kali hinzu und erhitzt, bis der Geruch nach freiem Chlor kaum noch wahrgenommen wird. Man verdünnt mit Wasser, giebt das Ganze auf ein Filter, lässt in einen Setzkolben abfliessen und süsst das Filter nebst Inhalt zunächst mit Chlorwasser und darauf mit reinem Wasser aus, bis das Abfliessende nicht mehr sauer reagirt. Das Filtrat wird bis auf die Hälfte abgedunstet, darauf in einen Kolben gegeben, klare Eisenchlorürlösung hinzugefügt, alles wohl umgeschüttelt und der Kolben durch einige Tage

bei Seite gestellt. Hat sich nach Verlauf dieser Zeit eine geringe Menge eines bräunlichen Absatzes gebildet, so giesst man die klare Flüssigkeit sorgfältig davon ab, füllt den Kolben von Neuem mit reinem Wasser voll, lässt wiederum absetzen, giesst ab u. s. w., bis in der Flüssigkeit durch aufgelöstes Blutlaugensalz Eisen nicht mehr angezeigt wird. Auf den in dem Kolben zurückgebliebenen Absatz wird nun eine angemessene Menge gutes Chlorwasser gegeben, der Kolben mit einem paraffingetränkten Korke verschlossen und an einem dunkeln Orte unter zuweiligem Umschütteln stehen gelassen. War in dem Absatze Gold enthalten, so ist es vom Chlorwasser gelöst und dieses erscheint nun mehr oder weniger goldgelb gefärbt. Man lässt es in einem kleinen Becherglase bis auf ein geringes Volum verdunsten und prüft dann tropfenweise mit Schwefelwassserstoffwasser, Zinnchlorür- und Eisenvitriollösung (vgl. S. 185) und behandelt den Rest in der a. a. O. beschriebenen Weise mit Oxalsäure.

Man kann auch zunächst, wie bei Aufsuchung von Silber zu Werke gehen, mit dem Unterschiede, dass nicht der salpetersaure Auszug, sondern der durch Salpetersäure nicht aufgenommene Rückstand schliesslich auf Gold geprüft wird. Zu diesem Behufe wird dieser Rückstand mit einem Gemische aus 3 offic. reiner Salzsäure und 1 offic. reiner Salpetersäure heiss digerirt, dann mit Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade abdunsten gelassen. Der Rückstand wird dann mit Wasser aufgenommen und mit Eisenchlorürlösung in obiger Weise behandelt.

Hager'sche Prüfung auf Gold.

Zur Erkennung auch sehr kleiner Spuren von Gold empfiehlt H. Hager folgendes Verfahren. Der in letzter Instanz nach dem Verdunsten im Becherglase verbliebene Rückstand wird mit etwas stark verdünnter offic. reiner Salzsäure (4 Wasser auf 1 Salzsäure von 1,124 spec. Gewicht) aufgenommen, darauf Rhodankaliumlösung hinzugegeben und die Mischung erhitzt, bis die anfangs tief orangerothe oder durch einen rothen Niederschlag getrübte Flüssigkeit klar und nur noch gelb oder gelblich erscheint, nöthigenfalls unter weiterem Zutröpfeln von derselben verdünnten Salzsäure. Man bringt hierauf von dieser heissen Lösung mit Hülfe eines Glasstabes einige Tropfen auf blank geriebenes Silberblech oder giesst davon etwas in die Vertiefung eines blank geputzten silbernen Theelöffels und stellt durch einige Stunden bei Seite. Dann wäscht man mit Wasser und verdünntem Salmiakgeist ab und reibt den Flecken mit alter weicher Leinwand, welcher nun, bei Vorhandengewesensein von Gold, schön übergoldet erscheint. — Dieses Verfahren ist besonders anwendbar, um Goldflecken auf Wäsche als solche zu erkennen. Man schneidet zu diesem Behufe das befleckte Zeug aus, äschert es in einem dünnen Porcellanschälchen ein, nimmt die Asche mit etwas Königswasser auf, lässt in gelinder Wärme verdunsten und behandelt nun den Rückstand weiter wie im Vorhergehenden angegeben. (Ohne das Zeug zu verletzen, kann auch durch gutes Chlorwasser das Gold daraus ausgezogen werden).

10. Zinngifte.

Zinnmetall.

§ 96. Zinn gehört zu den zur Herstellung von Haushaltungsgegenständen, besonders von zur Aufnahme von Nahrungsmitteln bestimmten Geräthen häufig angewandten Metallen, und ist auch durch viele seiner Eigenschaften, ganz besonders aber durch seine schwierige Oxydirbarkeit in Berührung mit Luft, Wasser, schwach salzigen und sauren Flüssigkeiten, ferner durch die Unschädlichkeit geringer Spuren desselben, wenn solche irgendwie in zum Genusse bestimmte Substanzen übergegangen sind, zu solcher Anwendung sehr geeignet. Auch dient es bekanntlich häufig zum

Ueberziehen (Verzinnen) anderer Metalle, denen die genannten Eigenschaften abgehen, um diese, namentlich kupferne Geräthe, hierdurch gegen jene Einflüsse zu schützen und die Gefahr zu beseitigen, welche mit deren Benutzung zur Bereitung und Aufnahme von Speisen und Getränken verknüpft ist. Soll aber das Zinn diesem letztern Zwecke entsprechen, so muss es rein sein oder doch nicht eine übermässige Menge fremder Metalle, namentlich Blei, enthalten, dem solche Unschädlichkeit nicht zugesprochen werden kann. — Einige chemische Präparate des Zinns, welche dem lebenden Organismus gegenüber als sehr starke Aetzmittel sich verhalten, somit in dieser Beziehung als ätzende Gifte bezeichnet werden müssen, werden in gewissen Gewerben häufig benutzt, sind somit verbreitete Handelswaaren, kommen in technischen Werkstätten vor und können missbräuchlich Gesundheitsschädigungen herbeiführen. — Es kann daher auch Zinn nach diesen verschiedenen Richtungen hin zu polizeilich- und gerichtlich-chemischen Prüfungen und Forschungen Veranlassung geben.

Charakteristische Kennzeichen des Zinns.

Das reine Zinn ist auf dem frischen Schnitte fast silberweiss, ziemlich weich, doch weniger als Blei, besitzt ein spec. Gewicht = 7,3 bis 7,5, ist leicht schmelzbar (228—230° C.) und in geschmolzenem Zustande leicht oxydirbar, so wenn eine Probe davon auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt wird; das Oxydationsproduct ist nicht flüchtig, daher dabei ein Rauch nicht wahrgenommen wird, ebensowenig ein Geruch, es sei denn das Zinn durch Arsen verunreinigt. Neben diesen Verhältnissen ist für das Zinn auch dessen Verhalten zu Salpetersäure ganz besonders charakteristisch. Wird nämlich in einem weiten Reagircylinder etwas reine Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht (= 40 % Säuregehalt) gegeben und dem Gewichte nach nahehin halb soviel Abschnitzel von dem Metalle in kleinen Portionen eingetragen, schliesslich der Cylinder in heisses Wasser getaucht und darin eine Zeit lang verharren gelassen, so ist alles Zinn in weisses Zinnoxyd übergeführt, davon aber nichts gelöst. Wird das Gemisch nun mit etwas Wasser verdünnt und auf ein Filter gegeben, so ist das Filtrat farblos (eine bläuliche Farbe würde auf einen nicht unerheblichen Kupfergehalt hinweisen) und erleidet beim Zusatze eines gleichen Volums officineller verdünnter Schwefelsäure auch nach längerer Zeit keine weisse Trübung (Abwesenheit von Blei). Um gleichzeitig auch über die Ab- oder Anwesenheit von Zink (das sogenannte Schlagsilber oder unechte Blattsilber, auch Silberschaum genannt, ist Zinn mit etwas Zink versetzt und in dünne Blättchen ausgeschlagen) Aufschluss zu erhalten, wird in die klar gebliebene oder klar filtrirte schwefelsaure Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen gelassen, das Gefäss verschlossen durch mehrere Stunden bei Seite gestellt, der Inhalt dann von Neuem filtrirt und das Filtrat bis nahe zur Trockene verdunstet. Der Rückstand wird mit verdünnter reiner Aetzkalilauge aufgenommen und die Lösung mit Schwefelammoniumflüssigkeit geprüft — bei Abwesenheit von Zink bleibt die Flüssigkeit ungetrübt, gegenfalls entsteht ein weisser Niederschlag (Schwefelzink).

Bleihaltiges Zinn.

Das zu Geräthen verarbeitete Zinn, ebenso das Blattzinn (Zinnfolie, Stanniol), ist mehrentheils bleihaltig, wie auf die im Vorhergehenden beschriebene Weise leicht erkannt wird. Dieser Bleizusatz geschieht theils um einen nidriegern Preis zu erzielen, theils um, bei Geräthen, eine grössere Härte und Widerstandsfähigkeit mechanischen Einflüssen gegenüber zu erzielen, da solche Legirung

in der That härter ist als jeder der Bestandtheile für sich. Der Bleigehalt von Zinngeräthen, welche zur Bereitung und Aufnahme von Speisen und Getränken bestimmt sind, sollte billiger Weise nicht 10 Proc. übersteigen, wie auch in einigen Ländern, so in Oestreich gesetzlich bestimmt ist. Blattzinn (Stanniol), welches zum Einhüllen von als Nahrungs- und Genussmittel dienenden Substanzen (Chokolade, Bouillontafeln, Wurst, Käse, auch Schnupftabak) verwandt wird, sollte jedenfalls nur aus reinem Zinne angefertigt sein, was aber leider nicht immer der Fall ist, denn nicht selten ergiebt die chemische Prüfung in solchem Einhüllungsmaterial bis 50 Proc. Blei und wohl noch darüber, und auch der mit solchem bleiischen Stanniol umhüllte Gegenstand hat sich zuweilen als bleihaltig ergeben (vgl. A. Vogel in N. Repert. f. Pharmac. B. 19, S. 348 u. ff.). Diese eben erwähnte quantitative Prüfung geschieht folgendermaassen: man giebt in ein Becherglas 8—10 Gramm offic. reine Salpetersäure, erwärmt etwas und trägt allmälig 1 Gramm von dem fraglichen Stanniol oder Abschnitzel von dem fraglichen Zinn ein. Nachdem die erste heftige Einwirkung aufgehört und alles Metall verschwunden, erwärmt man weiter, bis fast alle Flüssigkeit verdunstet ist. Man verdünnt hierauf den Rückstand mit Wasser, giebt alles auf ein Filter und süsst durch wiederholtes Aufgiessen von heissem Wasser aus, bis das Abfliessende nicht mehr sauer reagirt. Das gesammte Filtrat wird in einem Becherglase eintrocknen gelassen, der Rückstand mit etwas Wasser aufgenommen und die Lösung mit einer verhältnissmässig reichlichen Menge offic. verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach 24 Stunden wird die überstehende Flüssigkeit soweit wie thunlich klar abgegossen, neues Wasser, dem (behufs vollständiger Ausfällung allen schwefelsauren Bleioxyds) etwas Weingeist zugesetzt ist, auf den Niederschlag gegeben, abermals absetzen gelassen, nach dem Abgiessen der klaren Flüssigkeit aller Bodensatz in einem tarirten Filter gesammelt, darin bis zum Verschwinden aller Säure durch Aufgiessen von weingeisthaltigem Wasser ausgesüsst, endlich scharf getrocknet und das Gewicht bestimmt. Letzteres ergiebt mit 0,6837 multiplicirt oder durch 1,4634 dividirt die entsprechende Menge metallischen Bleies. Das Resultat fällt um ein weniges geringer aus, als der Wirklichkeit entspricht, weil dem Zinnoxyde durch Auswaschen nicht alles Blei entzogen werden kann. — Die vom schwefelsauren Bleioxyde getrennte Flüssigkeit kann zur weiteren Prüfung auf anderweitige Metalle (Kupfer, Zink, Nickel) benutzt werden.

Prüfung des Zinns auf Arsengehalt.

Eine zwar selten vorkommende, aber doch auch bereits beobachtete gefährlichere Verunreinigung des Blattzinns oder Stanniols ist die durch Arsen (vgl. Pharm. Centralhalle, 1870. S. 338). Um solche zu erkennen, übergiesst man in einem kleinen Destillirkolben 1 Gramm oder darüber von dem nach dieser Richtung hin zu prüfenden Blattzinn mit der 40fachen Menge einer Auflösung von 1 Theilen sublimirtem Eisenchlorid in 10 Theilen offic. reiner Salzsäure und destillirt hiervon in zweckmässiger Weise (S. 89, Fig. 26) etwas über die Hälfte ab. In der kleinen Vorlage ist schwefelwasserstoffhaltiges Wasser enthalten. Etwa vorhandenes Arsen destillirt als Chlorarsen über und wird in der Vorlage als sichtbares Schwefelarsen abgeschieden, besonders wenn man nachträglich noch Schwefelwasserstoffgas einströmen lässt.

Erkennung bleihaltiger Verzinnung.

Nachdem durch vielfältige Versuche, zunächst besonders durch A. Pleischl (vgl. Dingler's polyt. Journ. B. 164, S. 200 u. ff.), in Widerspruch mit früheren Angaben, unzweifelhaft nachgewiesen worden, dass durch die Mischung mit Zinn die Oxydation des Bleies, wenn in reichlicher Menge vorhanden, und dessen Uebergang in die damit in Berührung befindlichen Stoffe nicht verhindert werde, hat es sich als eine Nothwendigkeit herausgestellt, zur Verzinnung solcher Gefässe, worin Substanzen behandelt werden, welche entweder unmittelbar oder mittelbar als Nahrungsmittel dienen, wenn nicht vollkommen bleifreies doch jedenfalls nur sehr bleiarmes Zinn zu verwenden. Aber dieser Anforderung wird nicht immer nachgekommen, daher es zu empfehlen ist, frisch verzinnte Kochgefässe vor dem Gebrauche einer Prüfung nach dieser Richtung hin zu unterwerfen. Ein sehr einfaches Verfahren, solche Prüfung auszuführen, ist kürzlich von C. Puscher mitgetheilt worden (vgl. a. a. O. B. 189, S. 179) und besteht in folgendem. Man bereitet sich zuerst eine Lösung von 2 Theilen Zinnsalz (krystallisirtes Zinnchlorür) in 4 Theilen Wasser, der nachträglich noch 1 Theil Salpetersäure und 2 Theile Salzsäure zugesetzt werden, giebt dann etwas von dieser Mischung auf eine Stelle der verzinnten Fläche, lässt einige Minuten darauf verharren und spült dann mit Wasser ab — war das Zinn rein, so erscheint die also behandelte

Zinnfläche schön krystallinisch (gemoort oder geflammt), enthielt aber das zur Verzinnung benutzte Zinn nur einige Proc. Blei, so ist nichts derartiges wahrzunehmen.

Man hat verschiedentlich die Eigenschaften, besonders das äussere Ansehen und die Steifheit des stark mit Blei versetzten Zinns durch Zusätze anderer Art zu erhöhen versucht und in dieser Absicht dem bleiischen Zinne Beimischungen von Antimon oder Zink gegeben, damit aber jedenfalls das Metall in Ansehung der Gefahren für die Gesundheit nicht verbessert. Beispiele solcher verwerflicher Zusammensetzungen sind Legirungen aus 48,0 Zinn, 48,5 Blei, 3,5 Antimon (in schlechten Esslöffeln gefunden), und aus 16 Zinn, 3 Blei, 4 Zink oder 16 Zinn, 4 Blei, 3 Zink. Ein wesentlicher und höchst folgenreicher Schritt zur Wiedereinsetzung des Zinns in eine ehrenvolle Stellung ist aber dadurch geschehen, dass man auf den Bleizusatz gänzlich verzichtete, dem reinen Zinne die erwünschte Gussfähigkeit und ausserdem vergrösserte Härte und Politurfähigkeit durch einen andern Zusatz verschaffte, und so eigentlich ein neues werthvolles Material schuf, nämlich das Britanniametall, wesentlich eine Legirung aus Zinn mit nahehin $^1/_{10}$ Antimon und geringem Kupfergehalt, welcher zuweilen auch fehlt. Diese Legirung hat eine angenehme weisse Farbe, ist härter als Zinn, biegsam und geschmeidig und nimmt durch Poliren einen schönen feinen Glanz an. Um die Einwirkung einer schwachen Säure auf solche Legirung zu erproben, wurde ein Streifen Blech (die betreffende Legirung hatte bei der Analyse 90,57 Zinn, 9,40 Antimon und nur 0,03 Kupfer als Bestandtheile ergeben) in einer Mischung aus gleichviel Wasser und gewöhnlichem guten Essig so gestellt, dass er zum Theil herausragte: nach 48stündigem Verweilen darin hatte derselbe nichts von seinem Glanz verloren, ausgenommen eine schmale Stelle, welche dicht unter der Oberfläche gewesen war und sich unbedeutend mattgrau angelaufen zeigte; aber in dem Essig bildete sich nachher beim Hindurchleiten von Schwefelwasserstoffgas ein beträchtlicher flockiger dunkelbrauner Niederschlag (Zinnsulfür). Zur Vergleichung wurde in eine andere Portion derselben sauren Mischung ein Stäbchen reinen Zinns, ebenfalls 48 Stunden lang, gestellt; durch Schwefelwasserstoffgas entstand ein brauner Niederschlag, dem Ansehen nach in ebenso reichlicher Menge wie vom Britanniametall bei dem vorhergehenden Versuche. Man darf daher wohl schliessen, dass Geräthe aus letzterem nicht mehr gesundheitliche Bedenken in der Anwendung erwecken können als solche aus reinem Zinn, und es ist offenbar, dass man die einen wie die andern nicht längere Zeit unter Umständen belassen darf, wo sie mit sauren Speisen und Luft gleichzeitig in Berührung sind (K. Karmasch in Prechtl's technolog. Encyklopädie. B. 25, S. 451). — Bei der Behandlung antimonhaltigen Zinns mit Salpetersäure in der oben beschriebenen Weise bleibt das gleichzeitig oxydirte Antimon bei dem Zinnoxyd zurück. Wird nun dieser Rückstand getrocknet, mit dem 8fachen Gewichte Aetznatron, welchem man etwas salpetersaures Natron zusetzt (um etwa vorhandene antimonige Säure vollständig zu Antimonsäure zu oxydiren), gemischt und die Mischung in einem Silbertiegel in glühenden Fluss gebracht, so entsteht zinnsaures und antimonsaures Natron, welche dann von einander getrennt werden können. Wird zu diesem Behufe die erkaltete Schmelze mit wenig Wasser aufgeweicht, mit einer Mischung aus gleichviel Wasser und rectificirtem Weingeiste aufgenommen, das Gemisch auf ein Filter gegeben und nach Abfluss der Flüssigkeit das Filter nebst Inhalt mit rectificirtem Weingeist wiederholt ausgesüsst, so ist alles zinnsaure Natron in das Filtrat übergegangen, das antimonsaure Natron aber in dem Filter verblieben und kann zur quantitativen Bestimmung des Antimons dienen (vgl. § 66). — Zinn wird von offic. reiner Salzsäure selbst in der Wärme nur sehr langsam zu Zinnchlorür aufgelöst, schneller, wenn es dabei mit Platin in Berührung sich befindet, so wenn die Behandlung in einem Platintiegel vorgenommen wird, oder wenn es in einem weiten Reagircylinder oder Kölbchen mit der Säure übergossen und gleichzeitig ein spiralförmig gerundener Platindrath oder ein Streifen Platinblechs hineingethan wird. Etwa vorhandenes Antimon bleibt hierbei ungelöst zurück und kann dann einer weitern Prüfung unterworfen werden (vgl. Handb. der angew. chemischen Analyse 1871, S. 309).

Antimonhaltiges Zinn.

§ 97. Technisch angewandte Zinnverbindungen sind besonders die Verbindungen des Zinns mit Chlor, Zinnchlorür und Zinnchlorid,

Technisch angewandte

und die Verbindung des Zinnoxyds (Zinnsäure) mit Natron, zinnsaures Natron.

Zinnverbindungen.

Das Zinnchlorür oder Einfach-Chlorzinn, im Handel gewöhnlich Zinnsalz genannt, bildet weisse, krystallwasserhaltige prismatische, auch nadelförmige Krystalle, giebt, wenn frisch bereitet, mit wenig Wasser eine klare Lösung, welche bei stärkerer Verdünnung sich allmälig weisslich trübt, durch Zusatz von Salzsäure aber klar wird; wenn das Zinnsalz vor längerer Zeit bereitet, erscheint wohl dessen Lösung von Anfang an trübe in Folge entstandenen Oxyds. Die Lösung ist sehr ätzend, giebt beim Eintröpfeln in Schwefelwasserstoffwasser einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher beim Zugeben von gelbem Schwefelammonium oder einer ähnlichen Lösung von Schwefelnatrium allmälig, schneller beim Erwärmen, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, vollständig gelöst wird, wenn das Salz frei ist von zinkischen u. s. w. Einmengungen. Wird die alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert, so entsteht nun ein blassgelber Niederschlag. Wird ein andrer kleiner Antheil von der sauren Lösung mit Chlorwasser in geringem Ueberschüsse versetzt (wodurch das Zinnchlorür zu Zinnchlorid wird), darauf das freie Chlor durch Erwärmung wieder ausgetrieben und nun ein Uebermaass von Schwefelwasserstoffwasser hinzugegeben, so färbt sich die Flüssigkeit blassgelb und allmälig entsteht ein ähnlicher Niederschlag. Der braune Niederschlag ist Zinnsulfür (SnS), der gelbe ist Zinnsulfid (SnS^2). Beide werden beim Erhitzen mit offic. reiner Salzsäure unter Auftreten von Schwefelwasserstoffgas zersetzt und das Zinn wiederum in Zinnchlorür und Zinnchlorid übergeführt. — Wird in die saure Zinnsalzlösung ein Stab oder Streifen reinen Zinks gelegt, so wird allmälig alles Zinn metallisch abgeschieden, theils schwammig, theils in Gestalt feiner Blättchen. Nimmt man diesen Versuch in einem Platinschälchen vor, so färbt sich die Oberfläche des Platins nicht schwarz, wie es mit Antimon unter ähnlichen Verhältnissen der Fall ist. — Die saure Zinnsalzlösung fällt Quecksilberchloridlösung zunächst weiss, dann bei weiterem Zusatze grau; schwefelsaure Indiglösung wird dadurch entfärbt und die gelbe Farbe einer verdünnten Lösung von chromsaurem Kali in grün umgewandelt.

Das Zinnchlorid oder doppelte Chlorzinn kommt theils flüssig (als Auflösung), theils in wasserhaltigen farblosen Krystallen für sich allein oder mit Chlorammonium verbunden (Pinksalz) im Handel vor. Die Lösung ist sehr ätzend, reagirt stark sauer, wird durch gutes Schwefelwasserstoffwasser anfangs blassgelb gefärbt und allmälig, schneller beim Erwärmen durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, mit gleicher Farbe gefällt. Der Niederschlag, Zinnsulfid, wird durch Lösungen von ätzenden und geschwefelten Alkalien gelöst, nicht aber durch eine Lösung von kohlensaurem Ammon (wesentlicher Unterschied vom Schwefelarsenniederschlage). Quecksilberchloridlösung wird dadurch nicht getrübt, Indiglösung nicht entfärbt (vorausgesetzt die Abwesenheit von freiem Chlor), die gelbe Lösung des chromsauren Kalis nicht in grün umgewandelt.

Das zinnsaure Natron (Präparirsalz, Grundirsalz) kommt im Handel gewöhnlich in Gestalt eines weissen Pulvers oder einer grauweissen Salzmasse vor, kann aber auch krystallisirt erscheinen. Von kaltem Wasser wird es reichlich gelöst, weniger von heissem, daher die kalt gesättigte

Lösung beim Erwärmen sich trübt. Die Lösung reagirt alkalisch, wird durch Schwefelwasserstoffwasser und durch Lösungen von Schwefelalkalimetallen weder gefärbt noch gefällt (vorausgesetzt die Abwesenheit von bleiischen und zinkischen Zuthaten); wird aber die geschwefelte alkalische Mischung mit Salzsäure angesäuert, so entsteht ein missfarbiger gelber Niederschlag (Schwefelzinn). Wird etwas von der concentrirten wässerigen Lösung des Präparats mit einer reichlichen Menge offic. reiner Salzsäure versetzt, so bleibt die Mischung klar und giebt beim Eintröpfeln in Schwefelwasserstoffwasser einen blassgelben Niederschlag. Wird in den übrigen Theil der salzsauren Flüssigkeit ein Streifen blanken Kupferblechs gegeben, so dass dieser von der sauren Flüssigkeit überragt wird, der Cylinder dann in heisses Wasser getaucht und darin längere Zeit verharren gelassen, so bleibt die Oberfläche des Kupfers unverändert (Abwesenheit von Arsen).

Erkennung von Arsen in zinnsaurem Natron.

Noch ein anderes Verfahren, einen Gehalt an Arsensäure (welche in mancher Handelswaare als arsensaures Natron zuweilen in nicht geringer Menge enthalten ist) zu erkennen, ist folgendes: man übergiesst in einem Reagircylinder 0,1—0,5 Gramm von dem Präparate mit conc. reiner Salzsäure, befördert durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser die Auflösung, giebt von einer concentrirten salzsauren Zinnchlorürlösung (vgl. S. 87) hinzu und senkt den Cylinder abermals in heisses Wasser — bei Anwesenheit von Arsensäure entsteht braune Trübung und endlich ein schwarzbrauner Niederschlag von metallischem Arsen. — Die wässerige Lösung eines derartigen Präparats giebt endlich auch beim Eintröpfeln in Höllensteinlösung eine braunrothe Trübung, während bei Abwesenheit von Arsensäure nur eine grauweisse Trübung sich zeigt, giebt auch beim Abdestilliren mit einem Uebermaasse von übersaurer salzsaurer Eisenchlorürlösung aus passendem Apparate (vgl. S. 89, Fig. 26) ein arsenhaltiges Destillat.

Ermittelung von Zinn in organischen Gemengen.

Prüfung organischer Gemenge auf Zinngehalt.

§ 98. *a*) Das speciell auf Zinngehalt zu prüfende Object ist mehr oder weniger consistent oder breiig (z. B. Brot, Speisebrei, Ausgebrochenes, Leichentheile). Man zerreibt und vermischt einen aliquoten Theil desselben in einer Porcellanschaale mit echter Porcellanglasur mit dem halben Gewichte oder auch etwas mehr reinen krystallisirten kohlensauren Natrons, lässt die Mischung auf dem Sandbade unter zuweiligem Umrühren vollständig eintrocknen und trägt dieselbe dann portionenweise in einen über der Weingeist- oder Gaslampe oder auch zwischen Kohlen, je nach der Quantität des Gemenges, bis nahe zum Glühen erhitzten irdenen Tiegel oder auch in einen solchen aus getriebenem Schmiedeeisen ein und fährt, nachdem alles eingetragen, mit dem Erhitzen fort, bis der Inhalt des Tiegels, welchen man im letzten Stadium der Erhitzung mit seinem Deckel bedeckt, vollständig verkohlt ist, ohne es jedoch bis zum Schmelzen der alkalischen Masse kommen zu lassen. Man lässt erkalten, nimmt die kohlige Masse heraus, zerreibt dieselbe fein, giebt das Pulver in ein Filter und übergiesst es darin zu wiederholten Malen mit heissem Wasser, bis das Abfliessende kaum noch alkalisch reagirt. Man lässt hierauf das Filter nebst Inhalt trocken werden, schüttelt dann letzteren in eine kleine tiefe Platinschaale oder in einen Platintiegel aus, übergiesst ihn darin mit offic. reiner Salzsäure und stellt das Gefäss bedeckt durch einige Stunden an einem mässig warmen Orte bei Seite (in Ermangelung eines Platingefässes kann auch ein Becherglas oder Kölbchen genommen werden, und giebt in solchem Falle, nachdem das Pulver mit Salzsäure übergossen worden, mittelst eines Glasstabes einen Tropfen Platinchlorid-

lösung hinzu). Nach Verlauf der angegebenen Zeit wird das saure Gemisch mit Wasser verdünnt, auf dasselbe Filter zurückgegeben und der kohlige Rückstand durch wiederholtes Uebergiessen mit Wasser ausgesüsst, bis das Abfliessende nicht mehr sauer reagirt. Das Filtrat wird in einen Setzkolben abfliessen gelassen, durch Schütteln gemischt und kleine Antheile desselben mit Schwefelwasserstoffwasser, vor und nach Zusatz von Chlorwasser, und mit verdünnter Quecksilberchloridlösung geprüft (vgl. S. 191). Sind diese Prüfungen affirmativ ausgefallen, so wird in den übrigen Theil der salzsauren Flüssigkeit ein Stängelchen reinen Zinks (Zink, welches ohne Rückstand in verdünnter reiner Schwefelsäure löslich ist) gesenkt, wodurch alles vorhandene Zinn allmälig metallisch abgeschieden wird.

Hatte die salzsaure Flüssigkeit bei der vorläufigen Prüfung sowohl vor als auch nach dem Zusatze von Chlorwasser und nach Verjagung des Ueberschusses dieses letztern, durch Schwefelwasserstoffwasser in Uebermaass eine dunkele (schwarzbraune bis schwarze) Trübung erlitten, so deutet solche Erscheinung auf die Anwesenheit eines Metalls, welches aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff unter allen Umständen schwarz gefällt wird (Blei, Wismuth, Kupfer). Um nun in solchem Falle Zinn unzweifelhaft nachzuweisen, wird die salzsaure Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, chlorsaures Kali in sehr kleinen Portionen hinzugegeben, bis der Geruch nach Chlor wahrgenommen wird, darauf mit dem Erhitzen fortgefahren, bis dieser Geruch wieder verschwunden, und erkalten gelassen. Die erkaltete Flüssigkeit wird in einem Kölbchen mit Aetznatronlösung bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, darauf, gleichviel ob eine Trübung eingetreten oder nicht, Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet und das Kölbchen wohl verschlossen bei Seite gestellt. Nach längerer Zeit wird die Flüssigkeit von dem Bodensatze (α) in ein anderes Kölbchen klar abgegossen und abfiltrirt, der Bodensatz mit Schwefelwasserstoffwasser ausgesüsst, das gesammte Filtrat dann mit Salzsäure angesäuert und das Kölbchen verschlossen wiederum bei Seite gestellt. Bei Vorhandengewesensein von Zinn ist nun ein reiner mattgelber Niederschlag entstanden (gegenfalls findet nur eine schwache weisse Trübung durch abgeschiedenen Schwefel statt). Man giesst die überstehende Flüssigkeit ab, giebt reine Salzsäure auf den Bodensatz, kocht, bis aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden, verdünnt mit Wasser und fällt durch reines Zink das Zinn metallisch aus. Der schwarze Bodensatz α wenn ein solcher verblieben, kann nöthigenfalls auf Blei, Kupfer und Wismuth geprüft werden (vgl. S. 188).

Bei Ausführung des Destillationsverfahrens (S. 111), im Falle einer auf die Aufsuchung irgend eines Metallgiftes gerichteten Untersuchung, ist Zinn, wenn es in dem Prüfungsobjecte vorhanden war, in dem mit Wasser verdünnten salzsauren Destillationsrückstande enthalten, daraus zunächst in den durch Schwefelwasserstoff hervorgebrachten Niederschlag, darauf in den alkalischen Auszug dieses Niederschlages übergegangen, daher auch a. a. O. § 56, S. 115 hierauf Rücksicht genommen ist. Aehnlich verhält es sich mit der durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure und chlorsaurem Kali (vgl. S. 118) gewonnenen Flüssigkeit und ebenso mit der nach der Methode von W ö h l e r erhaltenen schwefelsauren Lösung (vgl. S. 122).

Prüfung von Essig u. dgl. auf Zinngehalt.

b) D a s P r ü f u n g s o b j e c t i s t e i n e k l a r e F l ü s s i g k e i t (z. B. Essig). Man kann auch hier das soeben beschriebene Verfahren befolgen, nachdem man zuvor einen aliquoten Theil der fraglichen Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz hat abdunsten lassen. Handelt es sich aber auch gleichzeitig um die Ausmittelung anderer Metallgifte, so wird eine abgewogene Menge von der Flüssigkeit in einem Setzkolben zunächst mit etwas reiner Salzsäure versetzt, darauf Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen gelassen und der Kolben dann wohl verschlossen durch längere

Zeit bei Seite gestellt. Man giesst die überstehende Flüssigkeit von dem Bodensatze ab (wenn sich ein solcher abgesondert hat), giesst den Rückstand in ein kleineres Kölbchen über, giebt von Neuem schwefelwasserstoffhaltiges Wasser auf, lässt wiederum absetzen und giesst ab. Man giebt auf den Rückstand etwas verdünnte Aetzkali- oder Aetznatronlösung, lässt Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen, filtrirt ab und süsst das Filter sammt dem, was möglicher Weise darin zurückgeblieben (α) (Schwefelblei, Schwefelkupfer oder Schwefelwismuth oder endlich Schwefelquecksilber, vgl. S. 119), mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus. Mit dem alkalischen Filtrate wird nun weiter wie im Vorhergehenden sub a angegeben, und mit dem etwaigen Rückstande (α) im Filter wie in § 56 b, S. 116 näher beschrieben verfahren.

VII. Cyangifte.

Cyangifte. § 99. Zu den theils als Arzneimittel, theils in der Parfümerie und Liqueurfabrication benutzten, theils in technischen Werkstätten vorkommenden giftigen Cyanpräparaten gehören wesentlich die Cyanwasserstoffsäure (gewöhnlich Blausäure genannt), die blausäurehaltigen destillirten Wässer, die blausäurehaltigen ätherischen Oele, das Cyankalium, das Cyanzink und das Cyanquecksilber, von welchem letzteren bereits die Rede gewesen (vgl. S. 174). Das gelbe und das rothe Cyaneisenkalium (gelbes und rothes Blutlaugensalz) sind an und für sich nicht giftig, ebenso auch nicht das blaue Cyaneisen oder Berlinerblau, wofern es keine anderweitigen schädlichen Einmengungen enthält.

Gegenmittel. Das zweckmässigste allgemeine chemische Gegenmittel für Cyangifte, wofern bei der Raschheit der giftigen Wirkung dessen Anwendung noch möglich ist, ist ein wässeriges Gemisch aus hydratischem Schwefeleisen und Magnesiahydrat, dessen Bereitung S. 3 angegeben, mit Eisenoxydulhydrat. Letzteres wird erhalten, wenn man in einer sehr geräumigen Flasche oder einem Setzkolben zu einer frischbereiteten Auflösung von 6 Theilen krystallisirtem schwefelsaurem Eisenoxydul in der doppelten Menge Wassers (anstatt des fertigen Salzes kann auch eine *ex tempore* durch Digestion von 1 1/2 Gewichttheilen Eisenfeile mit einem Gemisch aus 2 1/4 Gewichttheilen conc. Schwefelsäure und 12 Gewichttheilen Wasser bereitete und filtrirte Lösung benutzt werden) 1 Gewichttheil mit Wasser zu einer dünnen Milch angerührter gebrannter Magnesia zumischt, das Gefäss dann mit frisch ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser voll füllt, schüttelt und gut verschlossen bei Seite stellt. Nach längerer Zeit wird die überstehende klare Flüssigkeit abgegossen, von Neuem abgekochtes und wieder erkaltetes Wasser aufgegeben u. s. w. und diese Operation noch einige Male wiederholt. Schliesslich wird der breiige Bodensatz schnell in ein kleineres Gefäss übergefüllt und dieses mit einem mit Paraffin getränkten Korke luftdicht verschlossen, oder man vermischt den Brei unmittelbar mit der Mischung aus hydratischem Schwefeleisen und Magnesiahydrat und bewahrt das Gemisch in der angegebenen Weise gut verschlossen auf.

Charakteristische Kennzeichen der Blausäure.

1) Die Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure (*Acidum hydrocyanatum s. cyanhydricum s. borussicum medicinale*) ist eine Lösung von Cyanwasserstoffgas in Wasser oder Weingeist, deren Gehalt an reinem Cyanwasserstoff oder reiner Blausäure gewöhnlich 2 Proc. oder $^1/_{50}$ beträgt (Ph. Bor. 1846, Helv., Germ. 1865, Russ., Brit.), aber auch mehr oder weniger betragen kann, je nach den speciellen gesetzlichen Vorschriften (Ph. Gall. schreibt einen Gehalt von 10 Proc. vor) *), der Aufbewahrungsweise u. s. w. Das Präparat ist eine farblose oder, wenn bereits in Zersetzung (welche besonders bei Anwesenheit von Ammoniak in den zur Aufnahme benutzten Lösungsmitteln mehr oder weniger rasch eintritt) begriffen, mehr oder weniger gelblich oder bräunlich gefärbte Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche, welcher gewöhnlich mit dem Geruche der mit Wasser angestossenen bittern Mandeln verglichen wird. Beim Schütteln mit etwas fein zertheiltem Quecksilberoxyd und ebenso mit etwas von der Mischung aus hydratischer Magnesia und hydratischem Eisenoxydul und Wasser verschwindet der Geruch sehr bald (Unterschied von blausäurehaltigem Bittermandelwasser und ähnlichen Wässern, welche auch nach solcher Behandlung den eigenthümlichen Geruch darbieten). Eine vorräthige Lösung von Eisenvitriol oder Eisenchlorür (*Liquor Ferri chlorati Ph. Germ.* 1872), welche stets mehr oder weniger oxyd- oder chloridhaltig ist, bringt darin keine blaue Färbung und ebenso keinen blauen Niederschlag hervor, wird aber nachträglich Kalilösung bis zur alkalischen Reaction zugefügt, geschüttelt und hierauf Salzsäure bis zum Vorwalten hinzugegeben und abermals geschüttelt, so erscheint die saure Mischung blau gefärbt und lässt auch allmälig einen gleichen Niederschlag (Berlinerblau) fallen (Ittner'sche Reaction). — Wird etwas von der fraglichen Flüssigkeit — nachdem man sich durch eine vorgängige besondere Prüfung überzeugt, dass sie durch verdünnte Eisenchloridlösung unmittelbar nicht geröthet wird — mit einigen Tropfen gelber Schwefelammoniumflüssigkeit versetzt, die Mischung in gelinder Wärme auf dem Wasserbade eintrocknen gelassen, der Rückstand mit wenigem Wasser aufgenommen und mittelst eines Glasstabes ein Tröpfchen Eisenchloridlösung eingerührt, so entsteht eine, auch nach dem Zutröpfeln von Salzsäure, dauernde tief rothe Färbung durch Bildung von Eisenrhodanid (Liebig'sche Probe). — Mit etwas von einer schwefelige Säure haltigen Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd (1 Theil des letztern Salzes wird in 10 Theile Wasser gelöst und dazu gleichviel von einer gesättigten wässerigen Lösung von schwefeliger Säure gegeben) versetzt, erleidet die blausäurehaltige Flüssigkeit sofort eine weisse Trübung und sehr bald sondert sich Kupfercyanür (Cu^2Cy) als flockiger weisser Niederschlag ab (Lassaigne'sche Reaction, welche noch sehr deutlich wahrnehmbar, wenn der Gehalt der Flüssigkeit an Blausäure nur $\frac{1}{20000}$ beträgt). — Wird ein wenig von der fraglichen Flüssigkeit mit Aetzkalilösung alkalisch gemacht, darauf von der als Reagens auf Kali vorhandenen Lösung von pikrinsaurem Natron hinzugegeben und die gelbe Mischung erwärmt durch

*) Die österreichische und ebenso die deutsche Reichspharmakopöe (Ph. Germ. 1872) haben die Blausäure überhaupt nicht aufgenommen. Dies ist aber nicht zu billigen, da bei solchem heroischen Mittel, dessen arzneiliche Anwendung dem Arzte doch nicht verwehrt sein kann, jedenfalls für vorkommende Fälle ein bestimmter Gehalt gesetzlich festgestellt sein sollte.

Einsenken des Cylinders in siedendes Wasser, so geht bei Anwesenheit von Blausäure die gelbe Farbe allmälig in eine blutrothe über durch Bildung von Isopurpursäure (Hlasiwetz'sche Reaction).

Anderweitige Reagentien für Blausäure.

Ausser diesen Reactionen bietet Blausäure gewissen Reagentien gegenüber noch einige andere charakteristische Erscheinungen dar, welche jedoch keineswegs so ausschliesslicher Art sind, wie die eben beschriebenen. Diese Reagentien sind:

a) Höllensteinlösung. Diese bringt in einer blausäurehaltigen Flüssigkeit einen weissen käsigen Niederschlag (Cyansilber) hervor, welcher in Betreff des äussern Ansehens, des Verhaltens gegen Salpetersäure und Salmiakgeist ganz demjenigen gleicht, welchen Salzsäure unter ähnlichen Verhältnissen hervorruft, sich aber davon darin unterscheidet:

α) dass er beim Glühen in einem kleinen Porcellantiegel leicht zersetzt und in metallisches Silber übergeführt wird, was mit Chlorsilber nicht der Fall ist;

β) dass er mit verdünntem gelbem Schwefelammonium geschüttelt, dann abfiltrirt ein Filtrat liefert, welches bei gelinder Wärme im Wasserbade verdunstet und darauf mit etwas stark verdünnter Eisenchloridlösung aufgenommen die oben beschriebene Liebig'sche Reaction giebt;

γ) dass er nach vollkommener Austrocknung mit ungefähr dem anderthalbfachen Gewichte Jod gemengt und hierauf in einem schmalen Reagircylinder oder im Glaskölbchen erhitzt, ein aus feinen Nadeln bestehendes Sublimat (Jodcyan) liefert; endlich

δ) dass er mit verdünnter Salzsäure geschüttelt und filtrirt ein Filtrat liefert, worin in der oben angegebenen Weise die Bildung von Berlinerblau hervorgerufen werden kann.

Wird eine blausäurehaltige Flüssigkeit, welche gleichzeitig Salzsäure enthält, in einem kleinen Destillirapparate mit einem Zusatze von reinem Borax abdestillirt, so geht letztere Säure vollständig in Chlornatrium über, welches im Destillationsgefässe zurückbleibt, während die Blausäure unverkürzt mit dem Wasser überdestillirt.

b) eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul. Diese veranlasst in einer Blausäurelösung einen schweren grauen Niederschlag (metallisches Quecksilber) und Bildung von Cyanquecksilber, welches in Lösung verbleibt. Eine derartige Abscheidung von metallischem Quecksilber kann aber noch durch manche andere desoxydirende Substanzen bewirkt werden. Wurde aber die Reduction durch Blausäure veranlasst, so ist in der Flüssigkeit, wie soeben erwähnt, Cyanquecksilber zurückgeblieben, welches durch Aetzkalilösung nicht gefällt wird, und es kann somit in der, wenn nöthig, abfiltrirten alkalischen Flüssigkeit nachträglich durch Schwefelwasserstoff Quecksilber nachgewiesen werden.

c) endlich sind noch nachstehende eigenthümliche und höchst empfindliche Reactionen auf Blausäure zu erwähnen, welche Schönbein kennen gelehrt hat.

α) weisses Fliesspapier mit frisch bereiteter Guajactinctur (1 Theil Harz auf 100 Theile höchstrectificirten Weingeist) getränkt, dann trocken werden gelassen, darauf mit einer verdünnten Lösung von Kupfervitriol ($\frac{1}{400}$) befeuchtet, wird beim Eintauchen in eine Flüssigkeit oder einen lufterfüllten Raum, worin die kleinste Spur Blausäure enthalten, blau gefärbt. — Schönbein hebt hervor, dass die Guajactinctur frisch bereitet sein müsse, weil sie mit der Zeit unter dem Einflusse des Lichts ihre Wirksamkeit verliere. A. Selle fand jedoch die Reaction selbst bei Jahre altem Guajacpapier zutreffend, auch nahm derselbe die Reaction noch dann wahr, als er einen Tropfen einer Lösung von 1 Gramm Harz in 10 C. C. Weingeist mit 50 Tropfen Weingeist verdünnte, damit Filtrirpapier tränkte und dieses Papier zuerst in das blausäurehaltige Wasser und dann in die verdünnte Kupfervitriollösung tauchte (Pharm. Centralh. 1868, S. 297). — Ammoniakalische Ausdünstungen können übrigens ähnliche Erscheinungen hervorrufen (vgl. a. a. O. 1869, S. 442 u. ff. u. Dingler's Journ. B. 192, S. 167).

β) Ein trockener Streifen jodkaliumhaltigen Stärkepapiers (mittelst 10 Theile Stärke, 200 Theile Wasser und 1 Theil Jodkalium bereitet) mit einer

Kupfervitriollösung von 1/4 Proc. Salzgehalt benetzt, wird beim Verweilen in einem 10 Liter fassenden Kolben, worin man vorher 1–2 Tropfen Blausäure von 1 Proc. Säuregehalt hat fallen lassen, bläulich roth. Nach einiger Zeit verschwindet jedoch die Färbung wieder, weil das freigewordene Jod sich mit dem Cyanwasserstoff in Jodcyan und Jodwasserstoff umsetzt. Diese letztere Thatsache kann daher als äusserst empfindliches Erkennungsmittel für Blausäure benutzt werden, indem sich dadurch, nach Schönbein's Angabe, noch $\frac{1}{2000000}$ derselben nachweisen lässt. Zu diesem Behufe bereitete Schönbein die Jodstärke in der Weise, dass er 1 Theil Stärke mit 500 Theilen Wasser aufkochte, filtrirte und zu der durchgeflossenen erkalteten Flüssigkeit gesättigtes Jodwasser hinzufügte (vgl. Pharm. Centralh. 1868, S. 298 u. Zeitschr. f. anal. Chemie 1869, S. 68).

γ) Schönbein beobachtete ferner, dass blausäurehaltiges Blut durch verdünntes Wasserstoffhyperoxyd*) tief gebräunt werde, und bezeichnet diese Erscheinung auf Grund von nach dieser Richtung hin angestellten Versuchen und den dabei gewonnenen Resultaten als das empfindlichste Mittel zum Nachweis verschwindend kleiner Mengen von Blausäure im Blute. — L. A. Buchner, welcher diese Angabe bestätigt, fügt dazu noch nachstehende Bemerkungen:

Das durch Wasserstoffhyperoxyd erfolgende Dunklerwerden eines Blutes, welches nur Spuren von Blausäure enthält, nimmt man am besten durch einen vergleichenden Versuch wahr, indem man von zwei gleichen Portionen des zu prüfenden Blutes die eine mit Wasserstoffhyperoxydlösung und die andere mit demselben Volume reinen Wassers vermischt und dann die Farbe der beiden Flüssigkeiten betrachtet; wenige Tropfen Blutes genügen zu diesem Versuche. — Damit man aber die Erscheinung des Dunklerwerdens durch Wasserstoffhyperoxyd wahrnehmen könne, darf das Blut nicht schon so alt sein, dass es durch freiwillige Zersetzung dunkler geworden ist, denn ein solches blausäurehaltiges Blut wird durch Wasserstoffhyperoxyd in seiner Farbe nicht mehr verändert (N. Repertor. f. Pharm. 1868, S. 534 u. ff.).

Blausäurehaltige Wässer.

2) Blausäurehaltige destillirte Wässer sind besonders das mit zerstossenen bittern Mandeln (*Aqua Amygdalarum amararum*), Pfirsichkernen, Kirschlorbeerblättern (*Aqua Lauro-Cerasi*), Ahlkirschbaumrinde (*Aq. Pruni Padi*) macerirte und darüber abdestillirte Wasser. Es sind mehr oder weniger klare Flüssigkeiten, von eigenthümlichem, mehr oder weniger bittermandelähnlichem Geruche, welcher letztere aber hier für die Anwesenheit von Blausäure durchaus kein Zeugniss abgiebt, da dieser Geruch keineswegs durch Blausäuregehalt, sondern durch ein ätherisches Oel bedingt wird, dem derselbe auch ohne Blausäuregehalt eigenthümlich ist, daher auch durch Schütteln mit fein zertheiltem Quecksilberoxyd, welches die Blausäure bindet, der Geruch nicht hinweg genommen wird, ebenso auch nicht beim Schütteln mit etwas von dem Gemisch aus Eisenoxydulhydrat, Magnesiahydrat und Wasser. Unzweifelhaft kann aber der Blausäuregehalt durch Bildung von Berlinerblau oder von Eisenrhodanid nachgewiesen werden, was in derselben Weise, wie oben bei der Blausäure angegeben, ausgeführt werden kann. Es darf übrigens hierbei nicht ausser Acht gelassen werden, dass in diesen Präparaten die auf die eben angeführte Weise erkannte Blausäure darin mehr oder weniger in einem verlarvten oder latenten Zustande sich vorfinden kann, wie sich daraus

*) Nach Duprey lässt sich Wasserstoffhyperoxyd zu solchem Zwecke leicht auf die Weise gewinnen, dass man einen raschen Strom reinen Kohlensäuregases durch destillirtes Wasser leitet und in letzteres von Zeit zu Zeit fein zerriebenes Baryumhyperoxyd einträgt. Der dabei erzeugte kohlensaure Baryt wird durch Absetzenlassen und Abgiessen der Flüssigkeit entfernt.

ergiebt, dass dieselben, ungeachtet einer bedeutenden Berlinerblaubildung, mit Höllenstein-, Quecksilberoxydul- und schwefelige Säure haltiger Grünspahnlösung unmittelbar doch eine verhältnissmässig sehr geringe Reaction geben, eine viel bedeutendere dagegen, wenn man von dem Wasser zunächst mit etwas Salmiakgeist versetzt, dann eine Weile schüttelt, die Mischung hierauf mit Essigsäure ansäuert und nun von den genannten Reagentien hinzufügt. — Werden diese blausäurehaltigen destillirten Wässer mit einem Gemisch aus Eisenchlorür und überschüssiger gebrannter Magnesia eine Zeit lang digerirt und dann abdestillirt, so lässt das Destillat in Betreff des Geruchs kaum eine Verschiedenheit erkennen, doch ist darin keine Blausäure mehr nachzuweisen und mit dieser ist auch die Giftigkeit beseitigt.

Blausäurehaltige ätherische Oele.

3. Blausäurehaltige ätherische Oele sind das rohe ätherische Mandelöl (*Oleum aethereum Amygdalarum am.*), Kirschlorbeeröl (*Ol. aeth. Lauro-cerasi*), Pfirsichkern- und Ahlkirschbaumrindenöl (*Ol. aether. Pruni Padi*). Es sind fast farblose oder mehr oder weniger gelblich gefärbte (je nach der Dauer der Aufbewahrung) ölige Flüssigkeiten von eigenthümlichem Geruche, dem der gleichnamigen Wässer ähnlich, nur stärker, auf Wasser getröpfelt darin untersinkend und beim Schütteln sich lösend, wenn das Wasser etwa die 200fache Menge davon beträgt. Wird etwas von dieser Lösung zunächst mit einigen Tropfen Aetzkalilauge versetzt und geschüttelt, darauf etwas Eisenvitriollösung oder offic. Eisenchlorürflüssigkeit zugefügt, abermals geschüttelt und nun unter fortgesetztem Schütteln offic. Salzsäure bis zur sauren Reaction zugegeben, so erscheint die Mischung durch Bildung von Berlinerblau blau oder grünlichblau gefärbt und bei ruhigem Stehen lagert sich ein blauer Bodensatz ab. Der eigenthümliche Geruch der öligen Lösung hat hierbei keine wesentliche Aenderung erlitten. — Der Blausäuregehalt der im Handel vorkommenden Oele bietet übrigens grosse Schwankungen dar (zwischen 3 und 14 Proc.), auch befindet sich die Blausäure darin ebenfalls theils frei, theils latent, wovon man sich nach geschehener Lösung in Wasser in ähnlicher Weise, wie oben bei Bittermandelwasser angegeben, überzeugen kann.

Quantitative Bestimmung des Gehalts an Blausäure.

Um nöthigenfalls den absoluten Blausäuregehalt eines blausäurehaltigen ätherischen Oels quantitativ festzustellen, löst man 1 Gramm von dem fraglichen Oele in der 100fachen Menge eines Gemisches aus gleichviel Wasser und Weingeist, setzt dazu eine Lösung aus 1 Gramm Höllenstein in 10 Gramme Salmiakgeist, schüttelt eine kurze Weile tüchtig um und säuert dann mit reiner Salpetersäure an. Der entstandene weisse käsige Niederschlag wird, möglichst bei Lichtabschlusse, in einem tarirten Filter gesammelt, mit Wasser ausgesüsst bis das Abfliessende nicht mehr sauer reagirt (aus diesem Filtrate kann das überschüssige Silber durch Salzsäure als Chlorsilber ausgefällt werden), darauf scharf getrocknet und gewogen. Das Gewicht mit 5 getheilt ergiebt die entsprechende Menge wasserleerer Cyanwasserstoffsäure. — In ähnlicher Weise kann auch ein blausäurehaltiges destillirtes Wasser geprüft werden, wobei man von letzterem auf die angegebene Menge Höllenstein 60 Gramme verwendet.

Wie die blausäurehaltigen destillirten Wässer können auch die blausäurehaltigen ätherischen Oele entblausäuert werden, ohne dadurch an dem eigenthümlichen Geruche einzubüssen, um dessentwillen dieselben in der Parfümerie- und in der Liqueurfabrication benutzt werden; doch haben sie hierbei ebenfalls alle Giftigkeit verloren.

Sogenanntes künstliches ätherisches Mandelöl.

Unter dem Namen künstliches Bittermandelöl kommt im Handel eine ölige Flüssigkeit vor, welche in Betreff des Geruchs viel Aehnlichkeit mit dem echten Mandelöl hat, demselben wohl auch substituirt wird, obwohl es in Bezug auf Ursprung und chemische Verhältnisse durchaus nichts damit gemein hat. Dieses sogenannte künstliche Bittermandelöl (auch Mirbanöl, Essence de Mirban, genannt) ist ein Kunstproduct, durch Einwirkung stärkster Salpetersäure auf Phenylwasserstoff oder Phenylhydrür (Benzin, Benzol) = $C^{12}H^5$, H erzeugt. Sein chemischer Namen ist Nitrophenyl oder Phenylnitroxylür, d. h. Phenylhydrür, dessen ausserhalb des Radicals stehender Wasserstoff durch Nitroxyl (NO^4) substituirt ist, also $C^{12}H^5, NO^4$. Dieser Körper ist an und für sich giftig und geht auch leicht in das ebenfalls giftige Anilin oder Phenylamin über; es ist daher dessen Verwendung zur Parfümirung von Liqueuren anstatt entblausäuerten Mandelöls durchaus unzulässig. — Behufs der Anilinerzeugung wird es im grossen Maasstabe dargestellt (vgl. u.).

Das Nitrophenyl ist vom ätherischen Mandelöle zunächst durch ein viel höheres specif. Gewicht (1,209) und höheren Siedepunct (über 200°C.) unterschieden (das specif. Gewicht des echten Mandelöls schwankt zwischen 1,04 und 1,06 je nach dem geringern oder grösseren Gehalt an Cyanwasserstoff, (der Siedpunct zwischen 170 und 180°C.); es ist ferner mit einer concentrirten wässerigen Lösung von zweifach-schwefeligsaurem Natron beim Digeriren damit in mässiger Wärme (Eintauchen des Reagircylinders in heisses Wasser) nicht mischbar, was mit dem echten ätherischen Mandelöle, wie mit allen öligen Aldehyden, zu denen das ätherische Mandelöl ebenfalls zu rechnen (daher der Name Benzaldehyd für das blausäurefreie Oel), der Fall ist, und kann endlich in so leicht erkenntliches Anilin übergeführt werden. Zu diesem letztern Zwecke löst man in einem Setzkölbchen etwas von dem verdächtigen Oele in starker Essigsäure, setzt ein erbsengrosses Stückchen Natriumamalgam (ungefähr $\frac{1}{50}$ Natrium enthaltend)*) zu, verdünnt, nachdem die Gasentwickelung aufgehört, mit etwas Wasser, übersättigt mit Natronlauge, giebt Aether zu, schüttelt, lässt den Aether sich absondern, nimmt denselben mit einer kleinen Kautschuckpipette (S. 177, Fig. 35) ab und lässt nach Zusatz eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure in einem Porcellanschälchen auf dem Dampfbade abdunsten. Der Rückstand wird dann mit verdünnter Chlorkalklösung geprüft — bei Anwesenheit von Anilin, welches sich aus dem Nitrophenyl durch Austritt des Sauerstoffs und Eintritt von Wasserstoff erzeugt hat (nämlich: $C^{12}H^5NO^4 + 6H = 4HO + NC^{12}H^7$ oder $N\begin{smallmatrix}H^2\\C^{12}H^5\end{smallmatrix}$), färbt sich die Mischung violett. — Man kann auch die Behandlung mit Aether umgehen und die alkalische Mischung aus einer kleinen tubulirten Retorte innerhalb eines Drahtnetzes abdestilliren. In dem Destillate ist Anilin enthalten, wenn das ölige Prüfungsobject Nitrophenyl war oder solches enthielt (vgl. § 108).

Dessen Ueberführung in Anilin.

Soll Nitrophenyl in Liqueuren (sogenanntem Persicoliqueur) aufgesucht werden, so wird zunächst eine angemessene Portion des letztern aus einem Destillirkolben im Wasserbade abdestillirt, wobei das Nitrophenyl, wenn es vorhanden, in Folge seines hohen Siedpunkts im Rückstande verbleibt und bei Aufnahme des letztern mit Wasser als eine schwere ölige Flüssigkeit am Boden sich ansammelt, und sich in der soeben angedeuteten Weise in Anilin überführen lässt.

*) Solches Amalgam bereitet man leicht ex tempore, indem man in einem trockenen Kelchglase mit ovalem concavem Boden zu einem zuvor mit Fliesspapier abgetrockneten Stückchen Natrium von der Grösse einer kleinen Erbse dem Volum nach nahehin das Dreifache an trockenem Quecksilber hinzufügt, das Glas mit einem Stückchen Kartenblatt bedeckt, durch welches ein massiver Glasstab durchgesteckt ist, und mit diesem letztern behutsam beide Metalle zusammen knetet. Die Vereinigung geht unter Feuererscheinung vor sich. In einem trockenen, mit mit Paraffin getränktem Korke wohl verschlossenen Glase kann es lange Zeit aufbewahrt werden.

Cyankalium.

4) Cyankalium (*Kalium cyanatum*, *Cyanetum kalicum*, *Cyanuretum potassicum Ph. Gall.*, *Kali borussicum sine ferro**) fälschlich auch Cyankali, blausaures Kali (*Kali hydrocyanatum)* genannt, wird technisch bei der galvanischen Vergoldung und Versilberung**), analytisch als Re-

Charakteristische Kennzeichen des Cyankaliums.

ductionsmittel, und zuweilen wohl auch medicinisch angewandt, zu welchem letzteren Zwecke es jedoch durchaus ungeeignet ist. Es gehört zu den tödtlichsten Giften, erfordert daher in der Handhabung und Aufbewahrung grosse Vorsicht. — Im Handel kommt das Cyankalium gewöhnlich in Gestalt von weissen harten Massen oder auch als weisse Stängelchen von der Dicke eines Gänsekiels vor (geschmolzenes oder auf trockenem Wege gewonnenes Cyankalium, Liebig's Cyankalium, neben Cyankalium auch cyansaures Kali enthaltend). Das auf nassem Wege durch Fällung einer weingeistigen Kalilösung mit Cyanwasserstoffgas gewonnene Präparat erscheint als weisses krystallinisch-krümmeliges Pulver, ist frei von cyansaurem Salze. Bei nicht gutem Verschlusse wird Cyankalium leicht feucht, zerfliesst sogar und riecht dann stark nach Blausäure, da es eben schon durch Wasser mehr oder weniger vollständig, je nach der Menge des Wassers, in Kaliumoxydhydrat und Cyanwasserstoff umgesetzt wird. Noch mehr und schneller geschieht dies, wenn gleichzeitig eine wirkliche Säure, auch die schwächste, vorhanden ist, daher denn auch dessen grosse Giftigkeit. — Wird in einen leeren Kolben von mehreren Litern räumlichen Inhalts ein erbsengrosses Stückchen Cyankalium gegeben und darauf ein Streifen von dem Schönbein'schen Reagenspapier (S. 196) eingeführt, so wird letzteres nach wenigen Augenblicken gebläuet. — Wird ein nadelkopfgrosses Stückchen Cyankalium zu etwas von der verdünnten offic. Eisenchlorürlösung (an deren Stelle auch verdünnte vorräthige Eisenvitriollösung, zu welcher man vorher einen Tropfen offic. verdünnter Schwefelsäure gegeben, zugesetzt, so entsteht keine blaue Färbung (vorausgesetzt die Abwesenheit jeder Spur von Kalium-Eisencyanür oder gelbem Blutlaugensalze in dem Cyankalium); tröpfelt man aber nun zunächst Aetzkalilösung bis zur alkalischen Reaction hinzu, schüttelt und säuert hierauf mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure an, so tritt sogleich die blaue Färbung und allmälig ein gleicher Niederschlag ein. — Wird wenig Cyankalium mit Wasser und etwas gefälltem Schwefel (Schwefelmilch) eine Zeit lang bei der Temperatur des kochenden Wassers digerirt, und von der Flüssigkeit darauf in etwas sehr stark verdünnte und durch einige Tropfen Salzsäure angesäuerte Eisenchloridlösung getröpfelt, so färbt sich diese roth in Folge entstandenen Schwefelcyankaliums. Aber auch diese Reaction kann durch vorhandenes Kalium-Eisencyanür beeinträchtigt werden. — Mit Wasser der Destillation aus dem Wasserbade unterworfen (unter Anwendung des durch Fig. 2 S. 13 oder 9, S. 45 dargestellten kleinen Destillirapparats mit einem ein wenig Wasser enthaltenden Recipienten) giebt Cyankalium ein blausäurehaltiges Destillat, und noch mehr, wenn gleichzeitig etwas zweifach-kohlensaures Kali in den Destillirkolben gegeben worden ist, oder ein Strom Kohlensäuregas während der Erwärmung hindurch geleitet wird. Mit Kalium-Eisencyanür (gelbem Blutlaugensalz) findet letzteres nicht statt. Es ist daher eine solche weitere Prüfung vorzunehmen, wenn wegen gleichzeitiger Anwesenheit des letzteren Salzes die obige Prüfung ein zweifelhaftes Resultat ergeben.

Fehlerhafte Benennungen.

*) Mit den einfachen, allerdings nach allen Seiten hin unrichtigen, Namen *Kali borussicum*, *Kali hydrocyanicum s. cyanhydricum*, blausaures Kali wurde ehemals allgemein und wird wohl auch zuweilen noch gegenwärtig das gelbe Blutlaugensalz (Kalium-Eisencyanür, *Cyanetum ferroso-kalicum*, Ferrocyankalium, *Kalium ferrocyanatum*) bezeichnet, welches nicht giftig ist und womit daher auch das obige, auch in kleinster Dose höchst giftige, Präparat nicht verwechselt

werden darf. Zu solcher Verwechselung können aber in der That die obigen unrichtigen Namen durch Missdeutung leicht Veranlassung geben, (wie auch bereits vorgekommen ist), daher auch die sehr zu beachtende gesetzliche Verordnung, dass bei Ausführung ärztlicher Vorschriften obiges Präparat nur dann verabfolgt werden dürfe, wenn der gebrauchten lateinischen Benennung ausdrücklich der Zusatz *sine ferro* beigegeben ist. In dessen Ermangelung soll stets das ungiftige gelbe Blutlaugensalz dispensirt werden.

Dasselbe gilt von dem nachfolgenden Präparate, denn auch dem giftigen Cyanzink steht ein ungiftiges Cyaneisenzink (Zink-Eisencyanür, *Zincum ferrocyanatum, Cyanetum ferroso-zincicum*) zur Seite, welches in ärztlichen und pharmakologischen Schriften gewöhnlich als blausaures Zink *Zincum borussicum, Z. hydrocyanicum s. cyanhydricum*) bezeichnet wird, daher auch das erstere nur dann dispensirt werden soll, wenn letzteren Namen ausdrücklich der Zusatz *sine ferro* beigegeben ist. — Die neue Reichspharmokopöe (Ph. Germ. 1872) hat das eisenfreie Cyankalium und ebenso auch das eisenfreie Cyanzink nicht aufgenommen.

Giftige Versilberungsmittel.

**) Unter dem Namen *Argentine* ist in neuerer Zeit ein Versilberungsmittel in den Handel gebracht worden, welches von Buchner als eine Auflösung von Cyansilber in concentrirter Cyankaliumlösung, vermischt mit etwas Schlemmkreide, erkannt worden ist. Die Versilberung metallener Geräthe geschieht durch Einreiben. Eine Frau, die etwa einen Kaffeelöffel voll zum Versilbern verwendet hatte, erkrankte unter den heftigsten, drei Tage andauernden Vergiftungssymptomen. — Eine Versilberungsflüssigkeit von der eben erwähnten Beschaffenheit wird als solche erkannt, wenn etwas davon abfiltrirt und das alkalisch reagirende Filtrat mit verdünnter Essigsäure stark angesäuert wird — unter Abscheidung eines weissen käsigen Niederschlages tritt sofort ein starker Geruch nach Blausäure hervor, welche abdestillirt und dann weiter durch Reagentien constatirt werden kann. Der weisse käsige Niederschlag für sich mit einem Zusatz von verdünnter Salzsäure destillirt liefert ebenfalls ein blausäurehaltiges Destillat und Chlorsilber im Rückstande, bekundet sich somit als Cyansilber.

Von ähnlicher Beschaffenheit sind die Versilberungsflüssigkeiten, welche man durch Kochen von Cyansilber oder auch Chlorsilber mit einer wässerigen Lösung von Blutlaugensalz erhält, nur dass in letzterem Falle der durch Essigsäure erzeugte käsige Niederschlag zum Theil oder auch ganz aus Chlorsilber besteht.

Alle diese Versilberungsmittel gehören zu den stärksten Giften, erfordern bei der Handhabung die grösste Vorsicht und sollten demnach nicht unter unschuldig klingenden Namen Gegenstände des Handels sein.

Charakteristische Kennzeichen des Cyanzinks.

5) Cyanzink (*Cyanetum zincicum, Zincum cyanatum sine ferro*) ist ein weisses Pulver, geruchlos oder doch nur von sehr schwachem Geruche nach Blausäure, giftig, in Wasser und verdünnter Essigsäure unlöslich; wird das wässerige Gemisch erwärmt und tropfenweise dreifach gewässerte Schwefelsäure hinzugegeben, so verschwindet das Pulver vollständig (wesentlicher Unterschied vom Cyaneisenzink) unter Auftreten von Blausäure, welche leicht durch den Geruch wahrnehmbar, aber auch, was entscheidender und weniger gefährlich, durch Reagentien erkannt werden kann, wenn man zur Ausführung des Versuchs des in Fig. 37 abgebildeten kleinen Apparats sich bedient, den Dampf in etwas Wasser auffängt und mit dieser Lösung die S. 196 beschriebenen Prüfungen auf Blausäure anstellt. Wird die nach Austreibung der Blausäure gewonnene farblose Flüssigkeit, welche nun schwefelsaures Zinkoxyd enthält, mit Aetzammoniak versetzt, so entsteht anfangs eine weisse Trübung, welche bei weiterem

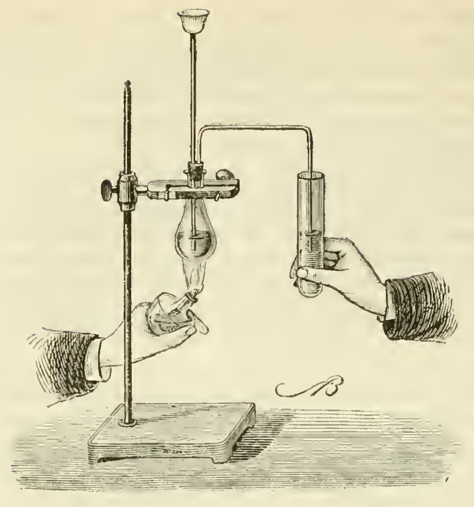


Fig. 37.

Zusatze von Ammoniak verschwindet und bei nachherigem Zutröpfeln von Schwefelammonium wieder erscheint (Schwefelzink). — Auch wenn es in einem kleinen Destillationsapparate (S. 45, Fig. 9) mit Wasser allein längere Zeit im Kochen erhalten wird, giebt Cyanzink ein blausäurehaltiges Destillat. In Aetzammoniakflüssigkeit und ebenso in eine Lösung von kohlensaurem Ammon eingetragen und gelind erwärmt, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, wird Cyanzink ebenfalls leicht und vollständig (wenn rein) gelöst (weiterer Unterschied vom Cyaneisenzink).

6) Cyanquecksilber, vgl. S. 174.

Ermittelung von Cyangiften in organischen Gemengen.

Prüfung organischer Gemenge auf Cyangifte.

§ 100. Sollen organische Gemenge, z. B. Liqueure, Arzneimischungen, Leichentheile, Blut u. s. w., auf Cyangifte geprüft werden, so stelle man zunächst fest:

a) ob das Prüfungsobject irgend einen hierauf bezüglichen verdächtigen Geruch darbietet, ferner

b) welche Veränderung sowohl das kupferhaltige Guajacpapier (vgl. S. 196), als auch das kupferhaltige Jodkaliumstärkepapier (vgl. a. a. O.) erleiden, wenn Streifen des einen und des andern innerhalb des von dem etwas erwärmten Prüfungsobjecte aufsteigenden Dampfes gehalten werden. — Zur Ausführung des Versuchs kann man den in Fig. 15, S. 69 dargestellten Apparat benutzen. Die betreffenden Reagenspapiere werden mittelst Gummischleims oder Bruchstückchen von einer Oblate an der unteren Fläche der als Deckel dienenden Glasscheibe befestigt. In der untern Schaale ist heisses Wasser enthalten,

c) endlich, wenn das Prüfungsobject Blut ist und dessen Beschaffenheit die Prüfung zulässt, das Verhalten beim Hinzumischen einer verdünnten Lösung von Wasserstoffhyperoxyd (vgl. S. 197).

Hierauf schreitet man, gleichviel welchen Erfolg die vorstehenden Versuche gehabt, zur weiteren chemischen Prüfung und unterwirft zu diesem Behufe das Gemeng oder einen aliquoten Theil desselben, nachdem man es zuvor, wenn nöthig, mit etwas Wasser verdünnt hat, der Destillation aus dem Chlorcalciumbade, unter Anwendung des einen oder des andern der in Fig. 2, S. 13 und Fig. 31, S. 112 dargestellten Apparate,

je nach der vorliegenden Quantität des Prüfungsobjectes. In Anbetracht jedoch, dass das an und für sich nicht giftige, im Handel und Wandel sehr verbreitete gelbe Blutlaugensalz (Kalium-Eisencyanür, Cyaneisenkalium, Ferrocyankalium, fälschlich auch blausaures Kali genannt vgl. S. 200), ebenso auch das rothe Blutlaugensalz (Kalium-Eisencyanid, Ferridcyankalium) bei anhaltendem Erhitzen mit Wasser ebenfalls ein blausäurehaltiges Destillat ausgeben können, ist es unerlässlich, vor Beginn der Destillation eine kleine Probe des fraglichen Gegenstandes einer Vorprüfung zu unterwerfen. Man schüttelt zu diesem Behufe etwas davon mit Wasser, filtrirt, macht das Filtrat, wenn es nicht schon an und für sich sauer ist, durch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure schwach sauer und prüft hierauf mit vorräthiger Eisenvitriol- oder Eisenchlorürlösung (also Lösungen, welche gleichzeitig Oxydul und Oxyd oder Chlorür und Chlorid enthalten). Hat sich nun durch das Nichterscheinen einer blauen Färbung oder eines blauen Niederschlages die Abwesenheit von Blutlaugensalz (gelbem und rothem) und andern ähnlichen Verbindungen ergeben, so schreitet man zur Ausführung der Destillation in der vorerwähnten Weise und setzt dieselbe fort, so lange als noch wahrnehmbar etwas überdestillirt. Man lässt dann erkalten, giesst das Destillat, nachdem man dessen Geruch, Klarheit oder Unklarheit festgestellt (bei Anwesenheit von blausäurehaltigem ätherischem Oele dürfte das Destillat mehr oder weniger weisslich trüb erscheinen, dessen Geruch auch nach der Behandlung eines Antheils mit dem Eisenoxydulgemisch wesentlich unverändert bleiben), in ein vorher tarirtes gut verschliessbares Gefäss oder auch in einen verschliessbaren graduirten Messcylinder aus, bestimmt dessen absolutes Gewicht oder Volum und unterwirft sodann aliquote Theile desselben folgenden qualitativen Prüfungen auf Blausäure:

a) man giebt etwas davon in einen Reagircylinder oder einen kleinen Setzkolben, macht durch einige Tropfen Aetzkalilösung alkalisch, fügt darauf etwas von einer vorräthigen Eisenvitriol- oder Eisenchlorürlösung (*Ferrum chloratum solutum Ph. Bor.*) hinzu, schüttelt und macht nach einiger Weile das Gemisch durch verdünnte Schwefel- oder Salzsäure sauer — bei Anwesenheit von Blausäure entsteht bald oder nach einiger Zeit eine blaue oder grünlichblaue Färbung und allmälig ein ähnlicher flockiger Niederschlag.

b) man versetzt etwas von dem Destillate mit einigen Tropfen gelben Schwefelammoniums, lässt im Wasserbade bei gelinder Wärme vollständig eintrocknen und übergiesst den Rückstand mit wenigem Wasser, zu welchem vorher ein Tropfen Eisenchloridflüssigkeit und ebensoviel Salzsäure zugesetzt worden — eine blutrothe Färbung, welche auch nach weiterem Hinzufügen einiger Tropfen Salzsäure nicht verschwindet, beweist die Anwesenheit von Rhodanammonium und somit von Blausäure in dem Destillate.

c) man giebt zu einem andern kleinen Antheile von dem Destillate einige Tropfen von der schwefelige Säure haltigen Grünspanlösung (vgl. S. 195) — bei Anwesenheit von Blausäure entsteht bald oder nach kurzer Weile eine weisse Trübung und ein Niederschlag von Kupfercyanür.

§ 101. Sollte es nach einem positiven Ergebnisse der vorstehenden Prüfungen wünschenswerth erscheinen, auch die Menge der in dem Destillate enthaltenen Blausäure kennen zu lernen, so geschieht dies durch Ueber-

führung derselben in Cyansilber, doch muss man sich vorher von der Abwesenheit von Salzsäure in dem Destillate überzeugen. Man wägt zu diesem Zwecke einen aliquoten Theil davon in einem Becherglase ab, fügt etwas reines kohlensaures Ammon oder auch etwas gepulverten reinen Borax hinzu und lässt im Wasserbade vollständig eintrocknen. Man nimmt den Rückstand mit reinem Wasser auf, macht mit reiner Salpetersäure sauer und versetzt mit Höllensteinlösung — es darf weder Trübung noch Niederschlag entstehen, welche unter den obwaltenden Verhältnissen durch nichts anderes als durch Bildung von Chlorsilber veranlasst sein könnten und somit auf die Anwesenheit von Salzsäure in dem Destillate hinweisen würden. Ist nun diese Prüfung negativ ausgefallen, so macht man einen abgewogenen oder abgemessenen Theil oder den gewogenen oder abgemessenen Rest von dem Destillate, je nach der Stärke der Reaction, mit reiner Salpetersäure sauer, fällt mit Höllensteinlösung vollständig aus, sammelt den Niederschlag in einem doppelten Filter von je gleicher Schwere, süsst aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet hierauf scharf und wägt, wobei das äussere Filter als Tara dient. Das Mehrgewicht des innern Filters durch 5 getheilt ergiebt die entsprechende Menge wasserleerer Blausäure und diese mit 50 multiplicirt die entsprechende Menge offic. Blausäure von 2 % Säuregehalt.

Quantitative Bestimmung der Blausäure bei Abwesenheit

und bei Anwesenheit von Salzsäure.

Diese Rechnung würde natürlicher Weise nicht richtig sein, wenn das Destillat neben Cyanwasserstoffsäure auch Chlorwasserstoffsäure enthielte. Hat sich daher bei der obigen Prüfung die Anwesenheit von letzterer ergeben, so muss, bevor man zur quantitativen Prüfung des Destillats schreitet, die Chlorwasserstoffsäure beseitigt werden. Dies geschieht durch Umdestilliren des Destillats mit einem Zusatz von reinem Borax, wobei die Chlorwasserstoffsäure sich zu Chlornatrium umsetzt, welches in dem Destillationsrückstande verbleibt, die Cyanwasserstoffsäure aber unverkürzt mit überdestillirt und nun mittelst Höllensteinlösung in der vorbeschriebenen Weise als Cyansilber ausgefällt werden kann. Man kann aber auch diese zweite Destillation umgehen, wenn man von vornherein die Prüfung auf Salzsäure sogleich quantitativ ausführt, die Menge des entstandenen Chlorsilbers auf die Quantität der zur quantitativen Bestimmung der Blausäure verwandten Menge des Destillats berechnet, vom Gesammtgewichte des Niederschlages abzieht und den Rest als Cyansilber in Rechnung bringt. — Oder man bringt den aus Cyansilber und Chlorsilber bestehenden Niederschlag, nachdem derselbe bei möglichstem Ausschlusse des Lichtes ausgesüsst, getrocknet und gewogen worden, in ein Kölbchen, giesst salzsäurehaltiges Wasser darauf, erhitzt bis zum Sieden, sammelt von Neuem in einem Filter, süsst aus, bis das Abfliessende nicht mehr auf Lackmuspapier reagirt, trocknet scharf, wägt und multiplicirt die Gewichtzunahme mit 2,842. Das Product ergiebt die vorhanden gewesene Menge Cyanwasserstoffs oder Blausäure.

Es liefert nämlich 1 Molecül Cyansilber $(AgCy) = 134$ in der angegebenen Weise behandelt 1 Molecül Chlorsilber $(AgCl) = 143{,}5$. Die Gewichtszunahme (p) beträgt folglich 9,5. Nun ist aber $\frac{HCy = 27}{9{,}5} = 2{,}842$, folglich $p \times 2{,}842 = x\,HCy$.

Erkennung von giftigen Cyanmetallen.

§ 102. Hatte sich bei der Destillation kein blausäurehaltiges Destillat ergeben, so erübrigt es noch die Destillation zu wiederholen, nachdem man den Rückstand im Kolben mit etwas Wasser verdünnt und etwas reine Salzsäure hinzugegeben. Erweist sich nun das Destillat bei näherer Prüfung (S. 203) als blausäurehaltig, so kann (nachdem vorgängig die Abwesenheit von Blutlaugensalz festgestellt worden) dies nur daherrühren, dass das Prüfungsobject zwar weder freie Blausäure, noch eine in der Siedehitze durch Wasser allein unter Ausgabe von Blausäure zersetzbare giftige

Cyanverbindung (z. B. Cyankalium, auch Cyanzink, obwohl schwieriger) enthält, wohl aber solche, die unter gleichen Verhältnissen durch verdünnte Salzsäure zerlegt werden, wie z. B. Cyanquecksilber, Cyansilberkalium. Eine weitere Prüfung des Destillationsrückstandes nach dieser Seite hin ist dann natürlicher Weise unumgänglich.

Erkennung von Blausäure bei Anwesenheit von Blutlaugensalz.

§ 103. Wird eine wässerige Lösung von Blutlaugensalz in einem Destillirapparate längere Zeit im Sieden erhalten, so erleidet das Salz, wie bereits S. 203 erwähnt, allmälig eine Zersetzung. Es wird Eisenoxydhydrat erzeugt und abgeschieden und das Destillat ist blausäurehaltig. Beim Erhitzen im Wasserbade geht die Zersetzung viel langsamer vor sich, so dass sie erst nach mehrstündiger Erhitzung wahrgenommen werden kann, und sie fällt ganz aus, wenn zu der Lösung des Blutlaugensalzes eine Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali zugesetzt worden. Wird dagegen eine Flüssigkeit, welche freie Blausäure oder Cyankalium enthält, mit einem Zusatze von zweifach-kohlensaurem Kali in ähnlicher Weise der Destillation unterworfen, so wird dadurch das Ueberdestilliren von Blausäure nicht im mindesten beeinträchtigt, bei Cyankalium sogar beschleunigt. Man kann diese Verhältnisse benutzen, wenn es sich darum handelt, organische Gemenge, worin man die Anwesenheit von nichtgiftigem Blutlaugensalze von vorn herein nachgewiesen, auf etwaige gleichzeitige Anwesenheit von freier Blausäure oder von Cyankalium zu prüfen, indem man zu diesem Zwecke zwei gleich grosse Antheile von dem Prüfungsobjecte nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser, wenn solche erforderlich, den einen unmittelbar, den andern mit einem Zusatze von zweifach-kohlensaurem Kali, oder bei gleichzeitiger Durchleitung eines Stromes von Kohlensäuregas abdestillirt (vgl. über denselben Gegenstand Almén in chem. Centralbl. 1871, S. 797 u. ff., ferner in Zeitschr. f. anal. Chemie B. XI. S. 360 u. ff.).

Eigenthümliches Auftreten von Blausäure.

Es dürfte nicht ausser Platz sein, hier auch einer von Loeseke beobachteten Blausäureausdünstung durch sogenannte Suppenpilze (*Agaricus oreades Bolt. caryophyllaceus Schaeff.*) zu gedenken. Die Pilze, kleinere und grössere, doch keine ganz alte, sämmtlich frisch, auch frei von Würmern und Käfern, waren Nachmittags auf einer Wiese zwischen feuchtem Grase gesammelt und darauf von den Stielen befreit worden; der Geruch war ursprünglich ein angenehmer pilzartiger. Erst spät Abends wurde die Blausäureentwickelung durch den Geruch wahrgenommen und nachträglich durch weitere chemische Prüfungen ausser Zweifel gesetzt (vgl. Archiv der Pharm. B. 197, S. 36, ferner Pharmac. Centralhalle 1871, S. 345). Hiermit in naher Beziehung steht die von Bonjean auf Grund der Ergebnisse von nach dieser Richtung hin ausgeführten Versuchen ausgesprochene Ansicht, dass unter den zahlreichen Producten der Fäulniss thierischer Materien möglicher Weise bisweilen auch Blausäure sich vorfinden könne (vgl. Wiggers's Jahresber. 1870, S. 572).

Endlich ist auch in neuerer Zeit, in Berücksichtigung der ältern Erfahrungen von Bunsen und Playfair, über das Vorkommen von Cyangas im Steinkohlengichtgase, ferner der Versuche von Langlois (Jahresber. von Berzelius XXII., S. 84 u. v. Kopp und Will 1858, S. 231), an welche letztere die neuern Beobachtungen von Le Voir (vgl. Journ. f. prakt. Chem. B. 76, S. 445) und von Romilly (vgl. Dingler's Journ. B. 187, S. 407) sich anschliessen, von A. Fröhde auf das mögliche Vorkommen von Cyangas in der Luft solcher Räume, welche durch Steinkohlenfeuerung erwärmt und durch Steinkohlengas erleuchtet werden, hingewiesen und die Ansicht ausgesprochen worden, dass die höchst giftige Wirkung des sogenannten Kohlendunstes (vgl. S. 35) nicht allein dem Kohlenoxydgasgehalt desselben, sondern wohl auch zum grossen Theile einem Gehalt an Cyangas zuzuschreiben sei (vgl. Archiv der Pharmac. Bd. 177, S. 91 u. ff.).

Prüfung von Zimmerluft auf Cyan- u. Cyanwasserstoffgas.

Liegt nun die eine oder die andere Veranlassung vor, Zimmerluft auf einen Gehalt an Cyangas oder Cyanwasserstoffgas zu prüfen, so kann es auf die Weise geschehen, dass man mit Hülfe des Aspirators ein etwas bedeutendes Volum von der fraglichen Luft langsam durch eine geringe Menge von einer verdünnten Lösung von Aetzkali, worin frisch gefälltes Eisenoxydulhydrat oder auch durch Wasserstoffgas aus Eisenoxyd reducirtes Eisen, von dessen Reinheit man sich zuvor überzeugt hat, suspendirt erhalten wird, strömen lässt und die Flüssigkeit hierauf auf Kaliumeisencyanür prüft, welches, wenn Cyangas in der durchströmenden Luft vorhanden war, entstanden sein wird. Man filtrirt zu diesem Behufe die alkalische Flüssigkeit klar, giebt tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zu, bis nur noch eine schwache alkalische Reaction sich zeigt, lässt dann bis auf einen geringen Theil verdunsten und tröpfelt schwach angesäuerte Eisenchlorid- oder schwefelsaure Eisenoxydlösung hinzu — bei Anwesenheit von Kaliumeisencyanür entsteht eine blaue Färbung und allmälig ein ähnlicher Niederschlag.

VIII. Alkaloidische Gifte.

Was unter Alkaloiden zu verstehen.

§ 104. Mit dem Collectivnamen Alkaloide wird eine Gruppe organischer Verbindungen bezeichnet, welche Säuren gegenüber den anorganischen Alkalien sich ähnlich verhalten, insofern sie wie diese mit den ersteren weitere Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen eingehen, worin die Acidität der Säure mehr oder weniger vollständig neutralisirt ist. In ihrer Zusammensetzung sind sie aber wesentlich von den Alkalien unterschieden, denn während diese ausschliesslich Metalloxyde sind, also mit einziger Ausnahme des Ammons nur aus zwei Elementen, einem einfachen Metalle und Sauerstoff, bestehen, enthalten die Alkaloide deren meistens drei, nämlich Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, und der grössere Theil ausserdem noch Sauerstoff. Sie sind daher auch beim Erhitzen an der Luft vollständig verbrennlich, ohne, wenn rein, irgend einen Rückstand zu hinterlassen, während die Alkalien feuerbeständige verbrannte Körper sind.

Allgemeines über die giftigen Alkaloide.

Die Alkaloide sind, was die natürlich vorkommenden anlangt, mehrentheils Erzeugnisse der pflanzlichen Lebensthätigkeit und werden vorzugsweise in solchen Pflanzen angetroffen, welche durch eine grosse arzneiliche Wirksamkeit, als deren Träger sie sich kund geben, ausgezeichnet sind. Ganz besonders ist letzteres bei den giftigen Pflanzen der Fall, und es gehören daher auch viele von diesen Alkaloiden zu den stärksten Giften, deren Ermittelung nicht selten Aufgabe gerichtlich-chemischer Forschung ist. Wie alle complexen chemischen Zusammensetzungen sind die Alkaloide mehrentheils leicht veränderlich und zersetzbar, daher ist auch ihre Aufsuchung und Nachweisung in organischen Gemengen (Arzneimischungen, Speisen, Leichentheilen u. dgl.) sehr häufig mit nicht geringen Schwierigkeiten verbunden und erfordert in der Ausführung viel Vor- und Umsicht. Viel weniger als bei anorganischen Giften reichen hier blosse chemische Reactionen aus, um das Vorhandengewesensein eines solchen organischen Giftes

mit absoluter Sicherheit zu erweisen, vielmehr muss alles Bestreben dahin gerichtet sein, das betreffende Gift, wenn irgend möglich, in isolirter Form zu gewinnen, so dass die viele derselben in ausgezeichneter Weise charakterisirenden chemischen und physiologischen Reactionen dem Richter und dem Gerichtsarzte gegenüber leicht wiederholt werden können. Bei gleichzeitiger Berücksichtigung der vom Arzte an dem Vergifteten beobachteten pathologischen Erscheinungen ist es dann allein möglich, zu einem sichern Resultate zu gelangen. — Im Nachfolgenden sollen diejenigen unter den giftigen Alkaloiden, welche wegen ihrer häufigen Anwendung als Arzneimittel und ihres Vorkommens im Handel vorzugsweise geeignet sind, zu Vergiftungen, absichtlichen und unabsichtlichen, Veranlassung zu geben, näher besprochen, dabei aber wesentlich nur die chemischen Verhältnisse derselben hervorgehoben werden, welche in gerichtlich-chemischer Beziehung von unzweideutiger Wichtigkeit sind.

Gegenmittel.

Als zweckmässigstes und wohl auch zuverlässigstes chemisches Gegenmittel bei einer Vergiftung durch ein alkaloidisches Gift dürfte wohl eine Mischung aus Magnesiamilch und Gerbsäurelösung zu empfehlen sein, da bekanntlich die Alkaloide mehrentheils mit Gerbsäure sehr wenig lösliche Verbindungen eingehen. Die Magnesia hat den Zweck, die entgegenstehende Wirkung etwa vorhandener Säure zu beseitigen.

1. Coniin.

Coniin.

Dessen charakteristische Kennzeichen.

§ 105. Coniin (*Conicin*, *Conein*) wird das mit alkalischen Eigenschaften begabte vorwaltende giftige Princip des gefleckten Schierlings (*Conium maculatum*) genannt. Das Coniin des Handels stellt eine farblose, gewöhnlich aber in Folge von Lufteinwirkung mehr oder weniger gelbliche, sogar braun gefärbte ölige Flüssigkeit dar, von starkem, widerlichem, den Kopf einnehmendem Schierlingsgeruche (dem Mischgeruche von Cellerie und Mäuseharn vergleichbar) und höchst scharfem widerlichem Geschmacke. Es kommt noch unterhalb 200° C. zum Sieden (die Angaben verschiedener Forscher schwanken zwischen 164 und 212° C.)*), verdampft aber schon bei weit niederer Temperatur und destillirt mit Wasserdämpfen über. Auf Platinblech getröpfelt und erwärmt, giebt es entzündliche Dämpfe aus und hinterlässt keinen Rückstand. Auf Wasser getröpfelt, darauf schwimmend (spec. Gewicht = 0,88 — 0,90 bei 15° C.), in sehr nahe dem 100fachen Gewichte desselben löslich; ebenso kann es auch selbst Wasser aufnehmen, und zwar um so mehr, je niedriger die Temperatur. Wird daher vollkommen klares wasserhaltiges Coniin erwärmt (schon die Wärme der Hand kann ausreichen), so trübt es sich; dieselbe Erscheinung bietet eine gesättigte Lösung von Coniin im Wasser dar, weil auch hier die Lösungsfähigkeit des Wassers durch Wärme vermindert wird. Auch kaustische Alkalien vermindern in erheblichem Grade die Löslichkeit des Coniins in Wasser. Die wässerige Coniinlösung riecht und schmeckt wie Coniin, nur schwächer, bläuet rothes Lackmuspapier vorübergehend, wird durch jodhaltige Jodkaliumlösung braun, durch Kalium-Quecksilberjodidlösung weiss gefällt, ebenso durch eine Lösung von Quecksilberchlorid und von Gerbsäure. Die beiden letztern Niederschläge verschwinden beim Zutröpfeln von Salzsäure. Goldchlorid- und Platinchloridlösung geben

hellgelbe Niederschläge. Pikrinsäurelösung in Uebermaass veranlasst keine Fällung.

Verhalten des Coniins zu Lösungsmitteln.

Wird Coniin mit etwa der 10fachen Menge Wassers vermischt und darauf tropfenweise stark verdünnte Salzsäure hinzugegeben, so wird die anfangs milchige Mischung klar, giebt bei Zusatz von Platinchloridlösung unmittelbar keinen Niederschlag, wohl aber bei nachherigem Hinzugiessen von stärkstem Weingeiste. Wird die trübe Mischung erwärmt, so löst sich der Niederschlag auf, erscheint aber beim Erkalten wieder. Wird die salzsaure Coniinlösung zunächst auf dem Wasserbade concentrirt, darauf unter einer Glasglocke über Aetzkalk vollends abdunsten gelassen, so bleibt salzsaures Coniin krystallisirt zurück. — In ein grosses Uebermaass von dreifach-gewässerter Schwefelsäure (concentrirte Schwefelsäure, welche mit dem dritten Theile ihres Gewichts Wasser verdünnt ist) getröpfelt, löst sich Coniin sogleich ohne Färbung auf; beim Zusatze eines Tropfen aufgelösten chromsauren Kalis färbt sich die Mischung beim Umrühren oder Umschütteln allmälig dunkel orangeroth, die Färbung wird dann nach und nach heller und geht endlich in blassgrün über, durch Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd; gleichzeitig wird der Geruch nach Buttersäure wahrnehmbar. Giebt man nun zu dieser letztern Mischung einige Tropfen einer Mischung aus gleichviel conc. Schwefelsäure und starkem Weingeist, senkt den Cylinder eine kurze Weile in siedendes Wasser und verdünnt hierauf mit etwas Wasser, so ist der Geruch nach Buttersäureäther unverkennbar.

In starkem Weingeist, in Aether, Chloroform, flüchtigen und fetten Oelen ist Coniin reichlich löslich. Die weingeistige Lösung wird beim Zusatze einer weingeistigen Lösung von Oxalsäure nicht getrübt; wird die oxalsaure weingeistige Mischung nach Zusatz von wenig Wasser in einem Becherglase verdunsten gelassen, so bleibt oxalsaures Coniin zurück, woran nur ein sehr schwacher Geruch bemerkbar, welcher aber sogleich sehr stark hervortritt, wenn etwas Aetznatronlauge hinzugegeben wird. Schüttelt man nun die alkalische Mischung mit etwas reinem (besonders weinölfreiem) Aether, so nimmt dieser das freigemachte Coniin auf. Wird die aufschwimmende ätherische Lösung in zweckmässiger Weise von der unterhalb befindlichen wässerigen Flüssigkeit abgenommen und in einem kleinen, mit Fliesspapier bedeckten Becherglase verdunsten gelassen, so bleibt das Coniin in Gestalt öliger Tropfen oder Striemen zurück.

Natürliches Coniin enthält Methylconiin.

*) Diese bedeutende Schwankung hat darin ihren Grund, dass das rohe Coniin, wie es unmittelbar aus den Früchten von *Conium maculatum* gewonnen und in den Handel gebracht wird, keine homogene Substanz ist, sondern, wie zuerst durch v. Planta und Kékulé nachgewiesen (Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 89, S. 129 u. ff.), neben wahrem Coniin wechselnde Mengen eines andern zugleich mit diesem in jenen Früchten enthaltenen Alkaloids enthält, welches in Bezug auf seine erkannte chemische Constitution Methylconiin genannt worden. Die elementare Zusammensetzung des homogenen Coniins entspricht den Verhältnissen $NC^{16}H^{15} = 125$, die chemische Constitution aber der Formel $NH(C^{16}H^{14})$ oder vielleicht richtiger $NH(C^8H^7)^2$, d. h. Dibutylamin; im Methylconiin ist der Rest des typischen Wasserstoffs durch ein Molecül Methyl ($Me = C^2H^3$) substituirt (vgl. Chem. Apothekerb. 1867, S. 382). — Diese Ansicht von der chemischen Constitution des Coniins hat in neuester Zeit dadurch eine weitere Begründung erfahren, dass es H. Schiff gelungen, dasselbe unter Anwendung eines Butylkörpers, nämlich des Butylaldehyds ($C^8H^8O^2$) oder Butoxylhydrürs ($C^8H^7O^2.H$) künstlich herzustellen (vgl. Bericht d. deutschen chem. Gesellsch. 1870, S. 946).

Ermittelung von Coniin in organischen Gemengen.

§ 106. Handelt es sich speciell um die Aufsuchung von Coniin in organischen Gemengen, so werden diese, wenn consistent, zunächst mit kalt gesättigter Aetzbarytlösung (Barytwasser) bis zur alkalischen Reaction vermischt, sodann mit stärkstem Weingeist ausgezogen. Ist aber das Prüfungsobject dünnflüssig, so wird es zunächst durch Zusatz von Kleesäurelösung schwach angesäuert, darauf bis zur Syrupconsistenz auf dem Dampfbade abgedunstet, sodann damit weiter, wie soeben angegeben, verfahren. Der filtrirte weingeistige Auszug wird mit Kleesäurelösung bis zur schwachsauren Reaction versetzt, wenn nöthig abermals filtrirt, der Weingeist im Wasserbade abdestillirt, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und die Lösung in ein Setzkölbchen abfiltrirt. Man lässt hierauf einige Tropfen von dem Filtrate in starken Weingeist fallen. Entsteht hierbei eine Trübung (oxalsaures Ammon), so lässt man das wässerige Filtrat abermals im Wasserbade bis fast zur Trockene verdunsten, nimmt mit stärkstem Weingeist auf, filtrirt, fügt ein wenig Wasser hinzu, dunstet den Weingeist ab, vermischt den wässerigen Rückstand in einem Setzkölbchen zunächst mit Aetznatronlösung, darauf mit Aether, schüttelt und stellt zur Ablagerung bei Seite. Die aufschwimmende ätherische Flüssigkeit wird mit Hülfe eines kleinen Scheidetrichters oder einer Kautschukpipette (vgl. S. 177, Fig. 35) abgesondert und der Aether in einem kleinen Becherglase, welches man mit weissem Fliesspapier lose bedeckt, in mässiger Wärme verdunsten gelassen. Oder man vermischt die in letzter Instanz gewonnene wässerige oxalsaure Lösung sorgfältig mit einem Ueberschusse von gebrannter Magnesia (Magnesiamilch), giebt das Gemisch in eine kleine tubulirte Retorte, spült Becherglas und Trichter mit der Spritzflasche nach und destillirt über der Weingeistlampe innerhalb eines Drahtnetzes oder im Sandbade, am besten und sichersten jedoch, um alles Aufstossen zu vermeiden, im Chlorzinkbade bei einer Temperatur zwischen 130 und 140° C. ab. Bei Anwesenheit von Coniin zeigt das Destillat dessen eigenthümlichen Geruch, reagirt alkalisch, erscheint möglicher Weise trübe oder trübt sich beim Erwärmen, giebt beim Darüberhalten eines mit Salzsäure benässten Glasstabes weisse Nebel, wird beim Umrühren mit demselben Glasstabe, wenn trübe, klar. Lässt man nun diese salzsaure Flüssigkeit unter einer Glasglocke (Fig. 38) über ungelöschtem Kalk längere Zeit stehen und abdunsten, so trocknet dieselbe zu einer mehr oder weniger deutlichen krystallinischen Masse ein, welche in stärkstem Weingeiste leicht und vollständig löslich ist. Die Lösung giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag, welcher in der Wärme sich löst und beim Erkalten wieder erscheint. Der übrige Theil der weingeistigen Lösung des salzsauren Salzes wird als Beweisstück dem chemischen Berichte beigegeben und kann seitens des Gerichtsarztes zur Vornahme physiologischer Versuche an Thieren benutzt werden.

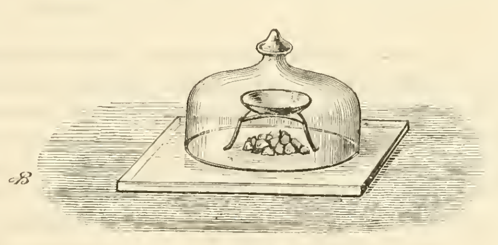


Fig. 38.

Ermittelung von Coniin in organischen Gemengen.

Ein anderes kürzeres Verfahren, Coniin aus organischen Gemengen abzuscheiden, ist folgendes. Das Prüfungsobject wird, wenn dickflüssig oder breiig, mit Wasser zu einer dünnen Mischung angerührt, darauf, wenn diese nicht schon an und für sich deutlich sauer reagirt, mit Oxalsäurelösung angesäuert und, bei Anwesenheit consistenter Theile, auf ein leinenes Seihetuch gegeben. Der Rückstand auf dem Seihetuche wird wiederholt mit etwas Wasser ausgesüsst, die vereinigten Colaturen werden in einen Kolben gegeben, darin mit dem gleichen Volum einer Auflösung von kohlensaurem Kali in gleichviel Wasser vermischt und der Kolben verschlossen eine Zeit lang bei Seite gestellt. Die klare Flüssigkeit wird hierauf in einen kurzhalsigen Destillirkolben von angemessener Grösse abgegossen, das letzte filtrirt und von der Gesammtmenge innerhalb eines Drahtkorbes über der Weingeistlampe (S. 13, Fig. 2) die Hälfte abdestillirt. Ist die Menge der Mischung einigermaassen beträchtlich, somit ein Destillirkolben von grösserer Capacität erforderlich, so muss derselbe mit einem Mitscherlich'schen Kühler (S. 112, Fig. 31) verbunden werden. Das Destillat wird mit Oxalsäurelösung angesäuert, in einer kleinen Porcellanschaale, unter allmäligem Nachgiessen, auf dem Dampfbade bis auf eine geringe Menge verbleibenden flüssigen Rückstandes abgedunstet und letzterer schliesslich mit stärkstem Weingeiste behandelt, wodurch vorhandenes oxalsaures Coniin gelöst, oxalsaures Ammon aber ungelöst zurückbleibt. Das weingeistige Filtrat wird abgedunstet, der Rückstand mit etwas Wasser in ein Setzkölbchen gespült, darin zunächst mit etwas Natronlauge versetzt, die Mischung dann mit reinem Aether geschüttelt u. s. w., wie oben angegeben. Nach dem Abdunsten des Aethers bleibt Coniin, wenn vorhanden gewesen, in Gestalt öliger Tröpfchen zurück und wird in der oben beschriebenen Weise weiter geprüft.

Die neueste Arbeit über obigen Gegenstand hat Dragendorff niedergelegt in Untersuchungen aus dem pharmac. Institute in Dorpat. 1871. Heft 1.

2. Nicotin.

Charakteristische Eigenthümlichkeiten des Nicotins.

§ 107. Nicotin, dessen Zusammensetzung im reinsten Zustande und in Betreff des chemischen Verhaltens der Formel $N\,(C^{10}\,H^{7})''' = 81$ entspricht, ist das narkotische giftige Princip des Tabaks (*Nicotiana Tabacum*) und in letzterem, bei 100° C. getrocknet angenommen, zu 2—6 Proc. enthalten. Es gehört wie Coniin zu den flüssigen und flüchtigen Alkaloiden, stellt im reinen Zustande eine farblose ölige Flüssigkeit dar, erscheint aber mehrentheils durch Einwirkung der Luft gelblich, zuweilen aber auch bräunlich gefärbt. Es schmeckt scharf, brennend und widerlich, besitzt einen unangenehmen stechenden, entfernt tabakähnlichen Geruch, welcher ganz besonders deutlich hervortritt, wenn ein Tropfen davon auf Platinblech erwärmt wird. Die hierbei auftretenden Dämpfe wirken äusserst reizend, sind entzündlich und verbrennen mit stark russender Flamme. In einem Destillationsgefässe erhitzt, beginnt es bei 146° C. zu destilliren, kommt aber erst bei etwa 250° C. zum Sieden, wobei es theilweise zersetzt wird. Mit Wasser erhitzt, destillirt es bei einer weit niedern Temperatur unzersetzt mit den Wasserdämpfen über, besonders wenn gleich-

zeitig ein rascher Strom Kohlensäuregases hinüber geleitet wird. — Auf Wasser getröpfelt sinkt Nicotin (spec. Gew. nahehin 1,03 bei 15 °C.) unter (wesentlicher Unterschied von Coniin, welches aufschwimmt), löst sich aber beim Umschütteln darin auf; es ist überhaupt mit Wasser fast in jedem Verhältnisse mischbar zu einer klaren Flüssigkeit, welche sich beim Erwärmen nicht trübt. — In ein grosses Uebermaass von dreifach gewässerter Schwefelsäure (vgl. S. 208) getröpfelt, löst sich Nicotin beim Umschütteln rasch und ohne Färbung auf; bei nachherigem Zusatze von wenig von einer Lösung von chromsaurem Kali färbt sich die Mischung bald dunkelbraunroth, doch verschwindet diese Färbung schnell wieder und geht in grün über durch Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd; der Geruch nach Buttersäure wird dabei nicht wahrgenommen.

Verhalten der Lösung zu Reagentien.

Die wässerige Nicotinlösung reagirt alkalisch, wird, auch nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure, gefällt durch Lösungen von Gerbsäure (weiss), von Jod-Jodkalium (kermesbraun), von Kalium-Quecksilberjodid (weiss, der Niederschlag sammelt sich anfangs harzartig am Boden, wird aber allmälig krystallinisch), von Platinchlorid (gelb und krystallinisch), von Goldchlorid (gelb und flockig), nicht aber durch Pikrinsäurelösung, es sei denn dass von dieser letztern ein erhebliches Uebermaass zugesetzt werde (weiterer Unterschied von Coniin). Nicotin ist auch mit Weingeist, Aether, Chloroform und Oelen mischbar. Die weingeistige Lösung des Nicotins wird durch Oxalsäurelösung nicht getrübt, wohl aber durch Platinchloridlösung, der Niederschlag verschwindet nicht beim Erwärmen. Wird die weingeistige oxalsaure Nicotinlösung verdunsten gelassen, so verbleibt ein fast geruchloser Rückstand, welcher beim Benetzen mit etwas Aetznatronlösung sogleich den charakteristischen Nicotingeruch wahrnehmen lässt. Aether entzieht dem alkalischen Gemisch das freigemachte Nicotin. Wird die getrennte ätherische Lösung in einem kleinen Becherglase, welches man mit weissem Fliesspapier bedeckt, abgedunstet, so bleibt das Nicotin in Gestalt öliger Tropfen oder Striemen zurück. Werden diese mit etwas stark verdünnter Salzsäure aufgenommen und in einem Uhrglase unter einer Glasglocke über Aetzkalk der Verdunstung überlassen (vgl. Fig. 38), so ist der Rückstand amorph und bietet auch nach längerer Zeit kaum etwas krystallinisches dar.

Soll Nicotin in organischen Gemengen aufgesucht werden*), so ist das hierbei zu befolgende Verfahren ganz dasselbe wie bei Aufsuchung von Coniin, wovon es sich wesentlich durch das höhere specifische Gewicht, den Geruch, welcher besonders beim Erwärmen hervortritt, durch das Verhalten zu Wasser, das Verhalten der wässerigen Lösung gegen ein Uebermaass von Pikrinsäurelösung, der weingeistigen Lösung gegen Platinchlorid unterscheidet. Endlich ist auch das physiologische Verhalten abweichend.

3. Anilin.

Ursprung und

§ 108. **Anilin** ($NC^{12}H^7 = 93$), auch **Phenylamin** ($= N_{C^{12}H^5}^{H^2}$), Benzidam, Kyanol genannt, ist ein künstlich erzeugtes Alkaloid (vgl. S. 199), findet sich auch im Steinkohlentheeröle, ebenso im Dippel'schen Oele

*) Vgl. Dragendorff a. a. O. S. 15.

Charakteristische Kennzeichen des Anilins und

(*Oleum animale aethereum*) bereits gebildet vor, dessen Färbung an der Luft (vielleicht auch die arzneiliche Wirksamkeit) es wesentlich bedingt. Es ist bei einer Temperatur unterhalb — 8°C. starr, darüber ölig flüssig (*Lucius*), siedet etwas über 180°C., ist, wie Coniin und Nicotin, mit Wasserdämpfen destillirbar, in Wasser aber in viel geringerem Maasse löslich und ausserdem noch durch mehrere Reactionen von diesen unterschieden. Im reinsten Zustande ist Anilin farblos, färbt sich aber durch Lufteinwirkung sehr bald gelblich, röthlich bis braun, riecht eigenthümlich, unangenehm, theerähnlich, schmeckt scharf. Auf Platinblech getröpfelt und erwärmt, geht es in entzündliche Dämpfe über, welche dann mit stark russender Flamme brennen. Auf Wasser getröpfelt, sinkt es darin langsam unter (spec. Gewicht 1,026 bei + 15°C.) und wird beim Umschütteln nur in geringer Menge gelöst. Die Lösung reagirt kaum alkalisch, schmeckt nicht bitter. Beim Zutröpfeln von verdünnter Schwefelsäure zu dem wässerigen Gemenge wird das darin in Gestalt von Oeltröpfchen schwimmende Anilin leicht und vollständig (bei Abwesenheit von neutralen öligen Beimengungen) zu einer klaren Flüssigkeit gelöst, welche durch Lösungen von Jod-Jodkalium, Kalium-Quecksilberjodid, Gold- und Platinchlorid, Pikrinsäure und Gerbsäure keine Fällung erfährt. — Wird etwas von dieser Lösung in einem Reagircylinder zunächst mit etwas Wasser verdünnt, darauf Chlorkalklösung hinzugegeben, so färbt sich die Mischung schön violett (charakteristische Reaction für Anilin, welche auch zu den Namen Kyanol, Blauöl, Veranlassung gegeben). — Wird zu einem andern Antheile von der verdünnten schwefelsauren Lösung in einem Kelchglase zunächst ein Stäubchen Salpeter gegeben und darauf reine conc. Schwefelsäure langsam einfliessen gelassen, so zeigt sich an der Grenze zwischen beiden Flüssigkeitsschichten eine prachtvolle violettrothe Färbung. Bei Anwendung eines Stäubchens chlorsauren Kalis, anstatt Salpeters, erscheint die Farbe blau. — Bringt man in einen Reagircylinder etwas dreifach-gewässerte Schwefelsäure (vgl. S. 208), giebt dann einen Tropfen Anilin hinzu, so erstarrt es zunächst krystallinisch und löst sich beim Schütteln allmälig auf; wird nun weiter ein Tropfen aufgelösten chromsauren Kalis hinzugegeben und der Cylinder in heisses Wasser gesenkt, so färbt sich die Mischung prachtvoll violett und behält auch nach dem Verdünnen mit Wasser diese Farbe bei, doch verschwindet dieselbe allmälig (weitere charakteristische Reaction für Anilin, welche zwar der Reaction des Strychnins unter gleichen Verhältnissen ähnelt, aber bei der sonstigen grossen Verschiedenheit zwischen beiden nicht leicht eine Verwechselung veranlassen kann).

Verhalten der Lösung zu Reagentien.

Mit Weingeist und Aether ist Anilin in jedem Verhältnisse mischbar, ebenso mit flüchtigen und fetten Oelen. Die weingeistige Lösung wird durch Eintröpfeln einer gleichen Lösung von Oxalsäure getrübt in Folge der geringen Löslichkeit des oxalsauren Anilins in Weingeist.

Anilinsalze.

Mit verdünnten Säuren vereinigt sich Anilin zu leicht krystallisirbaren Salzen (daher auch der demselben von Unverdorben gegebene Namen Krystallin), welche in Wasser und Weingeist sehr löslich sind, mit Ausnahme jedoch des oxalsauren Salzes, welches, wie schon erwähnt, von starkem Weingeiste nur in geringer Menge aufgenommen wird. Die wässerige Lösung dieser Salze schmeckt nicht bitter, giebt mit Chlorkalklösung, mit Salpetersäure, conc. Schwefelsäure und chromsaurem Kali die oben beschriebenen Reactionen, und lässt beim Zusatze von Aetzkali- oder Aetz-

natronlösung sogleich den eigenthümlichen Anilingeruch wahrnehmen. Aether mit der alkalischen Mischung geschüttelt, nimmt das Anilin auf und hinterlässt es beim Abdunsten als ölige Tropfen. — Anilin ist sowohl für sich als auch in Verbindung mit Säuren giftig, doch in weit geringerem Grade als Coniin und Nicotin (über einen durch Anilindämpfe veranlassten Vergiftungsfall vgl. Dingler's polyt. Journ. B. 196, S. 183).

Bei Aufsuchung von Anilin in organischen Gemengen wird man ganz in derselben Weise, wie bei der Aufsuchung von Coniin und Nicotin, verfahren können, dabei aber die geringere Löslichkeit des oxalsauren Anilins in starkem Weingeiste nicht ausser Acht lassen.

Anilinfarben.

Anilin ist das wesentliche Material zur Herstellung der sogenannten Anilinfarben (Fuchsin, Rosein, Magenta-, Solferino- und Lyonerroth, Violin, Purpurin, Mühlhäuser- und Lyonerblau u. s. w.), welche nicht selten Ueberreste von den dabei benutzten giftigen Metallverbindungen (Arsen, Quecksilber) enthalten, dadurch giftig wirken und diese Giftigkeit auch auf die dadurch gefärbten Gegenstände übertragen (vgl. S. 95).

4. Morphin.

Ursprung und charakteristische Kennzeichen d. Morphins.

§ 109. Morphin oder Morphium ist das im Opium vorwaltende wirksame Princip und darin, je nach dem Ursprunge, der Gewinnungsweise u. s. w., zu 3 bis 15 Proc. enthalten. Das officinelle Opiumpulver soll mindestens $^1/_{10}$ dem Gewichte nach davon enthalten. In reinem Zustande erscheint das Morphin in Gestalt von kleinen spiessigen farblosen Krystallen, welche wasserhaltig (nahehin 6 Proc.) sind und deren Zusammensetzung der Formel: $NC^{34}H^{19}O^6 2HO = 303$ entspricht, oder als weisses krystallinisches Pulver, ist geruchlos und schmeckt bitter. Auf Platinblech behutsam erwärmt, schmilzt es zunächst, verdampft theilweis, wird aber zum grössten Theile zersetzt unter Ausstossen entzündlicher Dämpfe und Zurücklassung von Kohle, welche beim fortgesetzten Erhitzen ohne Rückstand verbrennt. — In einem Reagircylinder mit offic. reiner Salpetersäure übergossen, färbt es sich zunächst gelb, dann allmälig hyacinthroth. Durch gelindes Erwärmen (Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser) wird die Reaction sehr beschleunigt und allmälig erblasst die hyacinthrothe Färbung wieder. Wird nun die gelbe salpetersaure Flüssigkeit mit etwas Wasser verdünnt, in zwei Portionen getheilt, davon die eine mit Salmiakgeist, die andere mit Zinnchlorürlösung versetzt, so färbt sich die erstere dunkelbraunroth, die andere wird entfärbt. — In gleicher Weise mit dreifach-gewässerter Schwefelsäure übergossen, tritt weder sogleich noch beim Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser eine Färbung ein, und wird in letzter Instanz ein Tropfen aufgelösten chromsauren Kalis hinzugegeben, so tritt nur allmälig eine grünliche Färbung hervor durch Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd. Bei Anwendung von conc. Schwefelsäure findet erst bei längerem Verharren des Cylinders in heissem Wasser eine schwache weinrothe Färbung statt. Giebt man jedoch zu der erwärmten schwefelsauren Lösung einen Tropfen Salpetersäure, so färbt sich die Mischung tief roth (Husemann'sche Reaction). Conc. Schwefelsäure, wozu man in einem trockenen Reagircylinder ein Minimum (etwa $\frac{1}{500}$) molybdänsaures Natron oder Ammon gethan, löst Morphin mit prachtvoller violetter Farbe auf (Fröhde'sche Reaction), welche dann in blau, grün, gelb, endlich in

röthlich übergeht (Salicin giebt eine ähnliche Reaction, doch ist die allmälig in dunkelkirschroth übergehende Färbung sehr haltbar und eben dadurch von der Morphinreaction verschieden. Dragendorff). — Wird etwas von den zerriebenen Krystallen oder dem krystallinischen Pulver in einen Reagircylinder, worin vorgängig ein wenig mit Wasser verdünnte und mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure angesäuerte Eisenchloridlösung gegeben worden, eingetragen, so färbt sich das Gemisch blau oder, bei überschüssigem Reagens, blaugrün, und reagirt nun auf eine verdünnte Lösung von rothem Blutlaugensalz in Folge vor sich gegangener Reduction von Eisenchlorid zu Eisenchlorür.

Verhalten des Morphins zu Lösungsmitteln und

In Wasser, Aether, Benzin ist krystallinisches Morphin nur sehr unbedeutend löslich, etwas mehr in Amylalkohol und Chloroform. Siedendes Wasser nimmt höchstens $\frac{1}{400}$, siedender höchst rectificirter Weingeist $\frac{1}{30}$ davon auf; beim Erkalten krystallisirt der grössere Theil wieder aus. Beide Lösungen, die wässerige und die weingeistige, reagiren alkalisch. — Verdünnte Lösungen von Aetzkali und Aetznatron, ebenso Kalk- und Barytwasser lösen Morphin in reichlicher Menge auf, und letzteres unterscheidet sich hierdurch von den meisten übrigen Alkaloiden. Durch wiederholtes Schütteln mit Amylalkohol kann es den alkalischen Lösungen entzogen werden, weniger vollständig aber durch Aether, worin es eben nur in geringer Menge löslich ist. — Am reichlichsten wird aber Morphin von verdünnten Säuren aufgenommen, welche, wenn es in hinreichender Menge zugesetzt worden, dadurch neutralisirt werden.

Reagentien.

Die mittelst stark verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure bewirkte Morphinlösung schmeckt bitter, wird durch Auflösungen von Kalium-Quecksilberjodid flockig weiss, von Platinchlorid orangegelb und krystallinisch, von Jod-Jodkalium kermesbraun gefällt, nicht aber durch Lösungen von Pikrinsäure und Gerbsäure (bei nachträglichem Zusatze von aufgelöstem essigsaurem Natron entsteht jedoch in letzterem Falle ein weisser Niederschlag), ebenso auch nicht (bei anfänglich vorhandenem Ueberschusse an Säure) durch eine kalt bereitete Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron (wird aber die Mischung nachträglich bis zum Sieden erhitzt, so entweicht Kohlensäure und Morphin scheidet sich krystallinisch ab) und durch Auflösungen von Aetzkali oder Aetznatron, wenn diese in kleinem Ueberschusse zugesetzt werden (bei nachträglichem Zusatze von aufgelöstem zweifach-kohlensaurem Alkali und ebenso von kohlensaurem Ammon wird Morphin abgeschieden). — Officinelle reine Salpetersäure in Uebermass hinzugegossen ruft in der Lösung allmälig, rascher beim Erwärmen durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, eine gelbrothe Färbung hervor, welche beim Zusatze von Zinnchlorürlösung verschwindet. — Beim Eintröpfeln der verdünnten schwefelsauren Morphinlösung in salpetersäure- und in molybdänsäurehaltige conc. Schwefelsäure treten unter gleichen Verhältnissen die oben bemerkten Erscheinungen (Husemann'sche und Fröhde'sche Reaction) hervor. — Wenig von einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid oder schwefelsaurem Eisenoxyd veranlasst in der sauren Morphinlösung eine blaue Färbung unter Reduction von Eisenchlorid zu Eisenchlorür, von Eisenoxyd zu Eisenoxydul, und die Mischung reagirt nun sehr stark auf rothes Blutlaugensalz. Setzt man daher zu einer ungebläuet gebliebenen sehr verdünnten Mischung aus schwefelsaurer Eisenoxydlösung und einer Lösung von rothem Blutlaugensalze einen

Tropfen von der Morphinlösung zu, so entsteht sogleich Berlinerblau. — Jodsäure in der Form einer wässerigen Lösung von jodsaurem Kali der sauren Morphinlösung zugesetzt, wird allmälig zu Jod reducirt, welches mit brauner Farbe gelöst bleibt, beim Schütteln der Mischung mit Chloroform aber in dieses übergeht und es carmoisinroth färbt, ohne dass jedoch die darüberstehende Flüssigkeit entfärbt werde, welche vielmehr beim Zusatze von Salmiakgeist noch dunkler wird. Aehnlich verhält sich Schwefelkohlenstoff, doch ist dessen Färbung noch stärker und nüancirt in violett.

Morphinsalze.

Morphin geht mit den meisten Säuren salzartige Verbindungen ein, von denen mehrere, so die essigsaure, salzsaure und schwefelsaure, als Arzneimittel benutzt werden. Diese Morphinsalze sind in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich; die wässerige Lösung verhält sich gegen Reagentien (offic. Salpetersäure, reine, salpetersäure- und molybdänsäurehaltige conc. Schwefelsäure, verdünnte Eisenchloridlösung, eine sehr verdünnte Mischung aus Eisenchloridlösung und einer Lösung von rothem Blutlaugensalz, Jodsäurelösung, aufgelöstes zweifach-kohlensaures Alkali nach vorgängigem Zusatze von etwas überschüssiger Säure, Aetzkalilösung) wie oben von der mittelst eines Zusatzes verdünnter Schwefel- oder Salzsäure bereiteten wässerigen Morphinlösung angegeben.

Apomorphin.

Von den mannigfaltigen Producten, welche aus dem Morphin unter der Einwirkung verschiedener Agentien hervorgehen und in letzter Zeit einer näheren Prüfung unterworfen worden sind, ist besonders der mit dem Namen Apomorphin bezeichnete Abkömmling auch in Betreff seiner physiologischen Wirkungen näher geprüft worden. Das Apomorphin wurde zuerst von Matthiessen und Wright gewonnen, indem sie eine Auflösung von Morphin in grossem Ueberschusse von concentrirter Salzsäure in zugeschmolzenen Glasröhren durch mehrere Stunden auf 140 bis 150°C. erhitzten. Auf kürzerem und minder gefährlichem Wege gelangte später E. L. Mayer zu gleichem Resultate, nämlich durch anderthalbstündige Erhitzung einer heiss gesättigten Lösung von salzsaurem Morphin mit einer bei 200°C. siedenden Lösung von Chlorzink auf 120°C. Das Morphin verliert in beiden Fällen je 2 Aeq. Wasserstoff und Sauerstoff welche in Form von Wasser austreten, und geht in Apomorphin ($C^{34}H^{17}NO^4$) über, welches nach Uebersättigung der mit Wasser gewonnenen sauren Lösung mit aufgelöstem kohlensaurem Natron beim Ausschütteln mit Aether (worin Morphin kaum löslich ist) in diesen übergeht und dann durch Ausschütteln der ätherischen Flüssigkeit mit wenig Salzsäure daraus als salzsaures Salz abgeschieden werden kann. Das salzsaure Apomorphin ist in Wasser verhältnissmässig wenig löslich; eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Natron scheidet daraus reines Apomorphin in Gestalt eines weissen unkrystallinischen Niederschlages aus, welcher jedoch an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff sehr rasch sich verändert und eine grüne Farbe annimmt. Die wässerige salzsaure Lösung des Apomorphins wird durch conc. Salpetersäure blutroth gefärbt, ebenso durch conc. Schwefelsäure mit einem Zusatze von chromsaurem Kali. Eisenchlorid färbt die Lösung amethystviolett.

Die physiologischen Wirkungen des Apomorphins sind von denen des Morphins ganz verschieden. Eine sehr kleine Dose bewirkt rasch Erbrechen und beträchtliche Abgespanntheit, die jedoch schnell vorüber geht, ohne übele Folgen zu hinterlassen. Dr. Gee fand, dass $1/_{10}$ Gran (nahehin = 6 Milligramm) des salzsauren Salzes subcutan eingespritzt, oder $1/_4$ Gran durch den Mund eingenommen, binnen 4 bis 10 Minuten Brechen hervorbringt. Er schliesst ferner aus seinen Versuchen, dass dieses Salz ein nicht irritirendes Emeticum und ein kräftiges Contrastimulans sei und sich zur arzneilichen Anwendung sehr empfehle, daher auch die Entdecker des Alkaloids, um in solchem Falle mögliche Verwechselungen mit Morphin bei Verordnungen zu vermeiden, es lieber Apomorphin als Morphinin genannt haben. Der arzneilichen Anwendung des Apomorphins steht jedoch der hohe Preis und dessen grosse Unbeständigkeit sehr

entgegen, denn auch das salzsaure Salz färbt sich bald grün, wenn es feucht der Luft ausgesetzt ist.

Unter denselben Umständen, wie aus dem Morphin, haben Matthiessen und Wright aus dem Codein Apomorphin erzeugt, nur tritt hier gleichzeitig auch Methyl in der Form von Methylchlorür aus, nämlich

$$\underbrace{C^{36}H^{21}NO^{6}, HCl}_{\text{Salzs. Codein}} = 2\,HO + C^{2}H^{3}, Cl + \underbrace{C^{34}H^{17}NO^{4}}_{\text{Apomorphin}}$$

(Vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. Suppl. B. VII. S. 408, ferner Wiggers', Jahresb. 1869. S. 297, 1870. S. 349, 1871. S. 563. Chem. Centralbl. 1870. S. 408).

Ermittelung von Morphin in organischen Gemengen.

§ 110. Soll speciell Morphin in organischen Gemengen (Arzneimischungen, Speisen, Getränken, Organentheilen u. dgl.) aufgesucht werden, so werden diese, wenn consistent, unmittelbar, wenn dünnflüssig, nach vorgängiger Abdunstung auf dem Dampfbade mit concentrirtem Barytwasser bis zur schwachen alkalischen Reaction angerührt, dann mit starkem Weingeiste in einen Digerirkolben eingespült und mit solchem zu wiederholten Malen heiss ausgezogen. Die vereinigten filtrirten Auszüge werden aus dem Mitscherlich'schen Destillirapparate (S. 112, Fig. 31) abdestillirt oder, wenn wenig betragend, im Wasserbade abdunsten gelassen. Der Rückstand wird mit heissem Wasser unter allmäligem Zusatze von Oxalsäurelösung, so dass eine deutliche saure Reaction wahrnehmbar ist, aufgenommen und abermals filtrirt. Das Filtrat wird mit Magnesiamilch angerührt, auf dem Dampfbad eintrocknen gelassen (nöthigenfalls mit einem Zusatze von nicht allzufeinem Glaspulver), der Rückstand zerrieben und in einem Glaskolben mit stärkstem Weingeiste zu wiederholten Malen siedendheiss behandelt. Die vereinigten geistigen Auszüge werden in einem Becherglase verdunsten gelassen oder aus einem kleinen Setzkolben (S. 13, Fig. 2) im Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand (α) wird mit wenigem Wasser, zu welchem tropfenweise stark verdünnte Salzsäure bis zur merklichen sauren Reaction zugefügt, heiss aufgenommen, wenn nöthig filtrirt und darauf mit kleinen Antheilen von dieser Lösung die oben beschriebenen Prüfungen zunächst mit einzelnen Tropfen von Kalium-Quecksilberjodidlösung und von Jod-Jodkaliumlösung, darauf mit offic. reiner Salpetersäure, molybdänsäurehaltiger conc. Schwefelsäure, verdünnter Eisenchloridlösung und nachträglichem Zusatze von rothem Blutlaugensalz, ferner mit aufgelöstem jodsaurem Kali und Chloroform vorgenommen. Sind diese Prüfungen affirmativ ausgefallen, so wird der übrig gebliebene grössere Theil von der salzsauren Lösung in einem Glasschälchen unter einer Glasglocke über ungelöschtem Kalke (Fig. 38, S. 209) der Selbstverdunstung überlassen. Es bleibt eine aus kleinen seideglänzenden Nadeln bestehende krystallinische Masse von salzsaurem Morphin zurück, welche dem chemischen Berichte als Beweisstück beigegeben werden kann. — Oder man prüft zunächst einen kleinen Antheil von der in letzter Instanz gewonnenen salzsauren Lösung mit einer wässerigen Lösung von Chlorblei, fällt, wenn hierbei eine starke Trübung wahrgenommen wird, die gesammte salzsaure Flüssigkeit mit dem genannten Reagens aus, filtrirt ab, süsst Filter und Inhalt durch wiederholtes Aufgeben von wenigem Wasser aus, entfernt aus dem Filtrate das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff, filtrirt von Neuem, wäscht das im Filter verbliebene Schwefelblei mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, lässt das Filtrat zunächst in einem Becherglase bei mässiger Wärme, dann in der oben beschriebenen Weise über unge-

löschtem Kalk verdunsten, nimmt einen Theil des Rückstandes mit etwas Wasser auf und prüft die Lösung in einzelnen kleinen Antheilen mit den oben genannten Reagentien.

Prüfung auf Opium.

Wenn das Prüfungsobject ein opiumhaltiges Gemenge war, so kann in dem mit Weingeist erschöpften barythaltigen Rückstande möglicher Weise meconsaurer Baryt enthalten sein, und würde durch seine Anwesenheit bei gleichzeitigem Gehalt an Morphin den Beweis liefern, dass letzteres in der Form von Opium vorhanden war. Um dies zu constatiren, wird dieser Rückstand zunächst mit einer wässerigen Lösung von Oxalsäure angesäuert und darauf mit Aether unter öfterem Umschütteln digerirt. Man lässt absetzen, trennt die aufschwimmende ätherische Flüssigkeit in zweckmässiger Weise von dem unterhalb befindlichem Gemisch, wiederholt diese Behandlung mit Aether noch 1 bis 2 Mal, destillirt den Aether aus dem Wasserbade ab, nimmt den Rückstand mit etwas verdünntem Salmiakgeiste auf, filtrirt, wenn nöthig, lässt auf dem Wasserbade zum Theile verdunsten und dann erkalten. Es krystallisirt oxalsaures Ammon aus, während, wenn Meconsäure vorhanden war, meconsaures Ammon in der Mutterlauge verbleibt und mittelst verdünnter Eisenchloridlösung, welche in solchem Falle eine rothe Färbung veranlasst, erkannt werden kann.

Neuerdings hat J. Brandberg in Schweden eine Reihe von Versuchen angestellt, um sichere Wege zur Erkennung von Opium und Morphin in den gebräuchlichsten Medicamenten zu ermitteln, und dabei wesentlich das Husemann'sche (conc. Schwefelsäure mit Spuren von Salpetersäure), das Fröhde'sche (conc. Schwefelsäure mit Spuren von Molybdänsäure) und das Robinet'sche Reagens (Eisenchloridlösung) und deren Reactionen ins Auge gefasst. Derselbe hält das Zusammentreffen dieser drei Reactionen, verbunden mit dem Nachweise von Meconsäure durch Eisenchloridlösung für einen genügenden Beweis der Gegenwart von Opium. Um aus der Mischung mit Zuckerpulver Morphin auszuziehen, benutzte Brandberg eine Mischung aus 2 Theilen starkem Weingeiste (94 %) und 1 Theil Aether (vgl. N. Jahrb. f. Pharm. B. 35, S. 105 u. Wittstein's Vierteljahresschr. B. 21, S. 69).

Codein.

Von den zahlreichen übrigen alkaloidischen Bestandtheilen des Opiums nimmt in Bezug auf Quantität Codein die nächste Stelle nach dem Morphin ein. Es gehört wie letzteres zu den narkotischen Giften, doch steht es in Betreff der Intensität der Wirksamkeit diesem sehr nach. Fälle von Vergiftungen durch Codein scheinen bis jetzt noch nicht vorgekommen zu sein, dürften aber doch nicht ausser dem Bereiche der Möglichkeit liegen, besonders nachdem es durch die Aufnahme als officinelles Arzneimittel (*Pharmacopoea Germanica* 1872) eine allgemeinere Verbreitung gefunden hat, daher soll auch demselben hier anhangsweise eine kurze Notiz gewidmet werden.

Das reine Codein bildet, wenn aus reinem Aether auskrystallisirt, wasserleere farblose kleine nadelförmige Krystalle ($NC^{36}H^{21}O^{6} = \overset{+}{Cd} = 299$); wenn aus wässeriger Lösung auskrystallisirt, ziemlich grosse rechtwinkelige oktaëdrische wasserhaltige Krystalle ($\overset{+}{Cd}\,2HO = 317$), ist geruchlos, schmeckt bitter. Auf Platinblech erwärmt, schmilzt es zunächst, wird dann unter Auftreten entzündlicher Dämpfe und Bildung von Kohle zersetzt, welche letztere schliesslich ohne Rückstand verbrennt. — Von reiner conc. Schwefelsäure, ebenso von offic. reiner Salpetersäure wird es ohne Färbung gelöst. Enthält jedoch die conc. Schwefel-

Verhalten des Codeins zu Reagentien.

säure auch nur die kleinste Spur Salpetersäure, oder hat man derselben zuvor ein Stäubchen Salpeter zugesetzt, so tritt nach längerer Weile eine bläuliche bis blaue Färbung von grosser Beständigkeit ein; ist der Gehalt oder Zusatz an Salpetersäure nicht ganz gering, so findet sehr bald eine grünliche, dann gelblichbraune Färbung statt. Dieselbe Erscheinung (blaue Färbung) wird, wie durch Spuren von Salpetersäure, auch durch geringe Spuren anderer oxydirender Substanzen in der Schwefelsäure (Molybdänsäure, Arsensäure, Eisenoxyd) veranlasst. Concentrirteste Salpetersäure löst Codein sofort mit braunrother Farbe auf. — In Wasser ist Codein verhältnissmässig reichlich ($^1/_{80}$) löslich. Wird in einem Reagircylinder 1 Decigramm von den unzerriebenen Krystallen mit 8—10 C. C. Wasser übergossen und letzteres dann schnell erhitzt, so schmilzt das Codein zunächst öläbnlich und wird dann gelöst zu einer Flüssigkeit, welche beim Erkalten nichts absetzt, bitter schmeckt, alkalisch reagirt und auch durch Zusatz eines Tropfens offic. verdünnter Schwefelsäure keine saure Reaction erlangt. In einzelnen kleinen Antheilen erleidet diese Lösung beim Eintröpfeln von Salmiakgeist, von Lösungen von Pikrinsäure, Jodsäure, Eisenchlorid keine Reaction, wohl aber durch Lösungen von Gerbsäure, Jod, Kalium-Quecksilberjodid und Platinchloridlösung; Aetzkalilösung bringt darin eine Trübung hervor, welche durch weitern Zusatz von Wasser wieder verschwindet und bei nachträglichem Zumischen von aufgelöstem zweifach-kohlensaurem Kali nicht wieder hervorgerufen wird. — In Weingeist, Aether, Benzin, Chloroform ist Codein ebenfalls reichlich löslich; die letztern Lösungsmittel entziehen es sowohl der wässerigen als auch der alkalischen Lösung, wenn diese damit geschüttelt wird, nicht aber der sauren.

Wenn es die Aufgabe ist, organische Gemenge auf die Anwesenheit von Codein zu prüfen, so verfährt man zu diesem Zwecke am besten genau wie bei der Aufsuchung von Morphin unter ähnlichen Verhältnissen, behandelt aber den im Verlaufe der Untersuchung gewonnenen Rückstand α (S. 216) zunächst mit etwas heissem Wasser, giesst oder filtrirt nach dem Erkalten die wässerige Flüssigkeit ab, macht dieselbe durch einige Tropfen verdünnter Aetzkalilösung alkalisch und schüttelt dann mit Benzin oder Chloroform wiederholt aus. Beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels bleibt Codein, wenn vorhanden, krystallinisch zurück.

5. Strychnin.

Vorkommen und charakteristische Eigenthümlichkeiten.

§ 111. Strychnin ist nebst Brucin das wesentliche giftige Princip der sogenannten Krähenaugen oder Brechnüsse (*Nuces romicae*, *Semina Strychni*), kommt aber auch in andern von *Strychnos Nux romica* und anderen Strychnosarten abstammenden Droguen vor, so in der falschen Angusturarinde (die Rinde von *Strychnos Nux romica*), in dem sogenannten Schlangenholze (*Lignum colubrinum*, die holzige Wurzel von *Strychnos colubrina L.*), in den sogenannten Ignazbohnen (*Fabae sti Ignatii*, die Samen von *Strychnos Ignatii Berg*). Es gehört zu den giftigsten Pflanzengiften, ist auch bereits mehrfach zu Giftmord benutzt worden. Das reine Strychnin erscheint entweder in Form von wasserleeren kleinen prismatischen Krystallen oder als weisses krystallinisches Pulver ($N^2C^{42}H^{22}O^4 = 334$), ist geruchlos, aber von höchst bitterm, hintennach metallisch herbem Geschmacke. Wird eine Probe davon vorsichtig auf Platinblech erhitzt, so schmilzt es zunächst, verbreitet sich über das Blech hin, verdampft theilweis unzersetzt, verkohlt aber zum grossen Theile und verschwindet endlich ohne allen Rückstand.

Wasserfreier Weingeist, Aether, Wasser lösen Strychnin nur spurweis auf, erhalten aber doch dadurch den das Strychnin charakterisirenden eigenthümlichen bitteren Geschmack. Höchst rectificirter Weingeist nimmt in der Kälte nahehin $\frac{1}{160}$, Amylalkohol $\frac{1}{200}$ davon auf, viel mehr in der

Wärme, am reichlichsten wird es aber von Chloroform ($^1/_5$ nach Pettenkofer) aufgenommen, und ebenso von verdünnten Säuren, welche, wenn man es in hinreichender Menge anwendet, dadurch neutralisirt werden. Wird 1 Gran (6 Centigramm) davon in einem Kochfläschchen mit 1 Unze (30 Gramm) Wasser übergossen und erwärmt, so verschwindet es nicht, wohl aber sehr rasch bei nachträglichem Zusatze von 1—2 Tropfen offic. reiner Salzsäure. Die wieder erkaltete Lösung wird durch Lösungen von Gerbsäure, Jod-Jodkalium, Kalium-Quecksilberjodid, Platinchlorid reichlich gefällt, ebenso durch Pikrinsäure und durch Aetzkalilösung; ein Ueberschuss dieser letztern löst den Niederschlag nicht auf (Unterschied von Morphin). Dieselbe saure salzsaure Lösung wird durch aufgelöstes zweifach-kohlensaures Kali oder Natron nicht getrübt (Unterschied von den Chinaalkaloiden); bei nachträglicher Erwärmung entweicht die lösende Kohlensäure und das Strychnin scheidet sich krystallinisch ab.

Wird pulverförmiges Strychnin in einem Reagircylinder mit einem Uebermaasse von offic. reiner Salpetersäure übergossen, so tritt weder unmittelbar, noch beim Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser eine erhebliche Färbung ein (Unterschied vom Brucin und weiterer Unterschied vom Morphin). Auch beim Uebergiessen mit reiner concentrirter Schwefelsäure, am besten auf einem kleinen Porcellantellerchen oder in einem kleinen Kelch- oder Uhrglase, erleidet pulveriges Strychnin keine Färbung (Unterschied von Veratrin und Curarin). Wird aber zu der durch Umrühren mit einem Glasstäbchen bewirkten farblosen Lösung des Strychnins in der conc. Schwefelsäure ein wenig zerriebenes chromsaures Kali (oder besser etwas von einem trockenen Gemeng aus viel schwefelsaurem Kali und wenig chromsaurem Kali) eingestreuet, oder mittelst eines Glasstabes ein wenig von einer wässerigen Lösung von chromsaurem Kali zugefügt, so tritt alsbald von diesem oder von dieser letztern aus eine blaue, bald prachtvoll violett werdende Färbung ein, welche allmälig in roth und endlich in blassgelb übergeht (charakteristischeste Reaction für Strychnin, welche zwar ebenfalls dem Anilin, vgl. S. 212, zukommt, welchem letzteren aber, abgesehen von vielen andern wesentlichen Verschiedenheiten, der bittere Geschmack abgeht. Das ebenfalls bitter schmeckende Curarin *) verhält sich zwar der chromsäurehaltigen conc. Schwefelsäure gegenüber auch dem Strychnin einigermaassen ähnlich, wird aber schon durch conc. Schwefelsäure allein blauroth, durch conc. Salpetersäure blutroth gefärbt, was, wie schon erwähnt, mit Strychnin nicht der Fall ist). Diese charakteristische Reaction kann auch mit der oben erwähnten Lösung von Strychnin in salzsäurehaltigem Wasser hervorgerufen werden (allerdings schnell vorübergehend), wenn man von dieser Lösung in ein Kelchglas giebt, etwas von der oben erwähnten Salzmischung einstreuet, oder auch einen Tropfen aufgelösten chromsauren Kalis hinzugiebt, und nun behutsam reine concentrirte Schwefelsäure innerhalb des etwas schräg gehaltenen Glases langsam einfliessen lässt — die sich unten ansammelnde Schwefelsäure nimmt eine schöne blaue Färbung an. — Molybdänsäurehaltige conc. Schwefelsäure löst Strychnin ohne Färbung auf (weiterer Unterschied von Morphin).

---

*) Ueber die chemische Nachweisbarkeit des Curarins vergl. K. Koch im Chem. Centralbl. 1871. S. 232 u. ff.

Strychninsalze.

§ 112. Das Strychnin bildet mit Säuren mehrentheils leicht krystallisirbare Salze, welche in Wasser und Weingeist in der Wärme reichlich löslich sind, weit weniger in der Kälte; das schwefelsaure, salpetersaure und salzsaure Salz bedürfen nahehin die 60fache Menge kalten Wassers zur Lösung, daher die heiss gesättigten Lösungen beim Erkalten zu einem Krystallbreie erstarren.

Chromsaures Strychnin.

Durch seine geringe Löslichkeit in kaltem Wasser ist aber ganz besonders das chromsaure Strychnin ausgezeichnet. Giesst man von der oben erwähnten verdünnten salzsauren Lösung, welche $\frac{1}{500}$ Strychnin enthält, etwas in einen Reagircylinder ab und tröpfelt von einer Lösung von chromsaurem Kali hinzu, so entsteht sofort, besonders beim Schütteln, ein gelber flockiger krystallinischer Niederschlag von chromsaurem Strychnin, welcher beim Erhitzen der trüben Mischung sich wieder löst. Wird nun die heisse Lösung auf ein oder mehrere, vorgängig erwärmte Uhrgläser abgegossen und erkalten gelassen, so krystallisirt das Salz wieder heraus in dunkler gefärbten dichtern nadelförmigen Krystallen, welche zum Theile fest dem Glase anhaften, so dass die übrige Flüssigkeit davon abgegossen werden kann. Lässt man nun das Glas nebst Inhalt in mässiger Wärme trocken werden, setzt es auf ein Blatt weissen Papiers und giesst dreifach-gewässerte Schwefelsäure auf, so tritt sogleich die oben beschriebene Strychninreaction in ausgezeichneter Weise hervor. — Oder man sammelt den ursprünglichen flockigen Niederschlag in einem kleinen Filter aus schwedischem Filtrirpapier, breitet, nach Abfluss der Flüssigkeit, das Filter auseinander, lässt trocken werden und übergiesst einzelne Abschnitzel davon auf einem flachen Porcellanschälchen mit besagter Schwefelsäure. Es ist in letzter Weise möglich, mit einer sehr kleinen Menge des Niederschlags die Reaction zu vervielfältigen.

Die Ausfällung von chromsaurem Strychnin findet übrigens auch dann noch statt, allerdings nach etwas längerer Zeit, wenn die oben erwähnte Lösung noch weiter bis auf das dreifache verdünnt wird, somit nur $\frac{1}{2000}$ Strychnin in Lösung enthält.

Arzneilich benutzte Strychninsalze.

Das reine säurefreie Strychnin ist wegen seiner ausserordentlich geringen Löslichkeit nicht wohl geeignet, unmittelbar als Arzneimittel angewandt zu werden, sondern man benutzt zu diesem Zwecke gewisse salzige Verbindungen desselben. In *Ph. Germ.*, *Austr.*, *Helv.* ist das salpetersaure Salz (*Strychnium nitricum* = $\overset{+}{Str}HONO^5 = 397$), in *Ph. Bor.* ausserdem noch das schwefelsaure Salz (*Strychnium sulfuricum* $\overset{+}{Str}HOSO^3 + 7HO = 446$) und in Ph. Gall. ausschliesslich das letztere Salz aufgenommen. Die wässerige Lösung dieser Salze verhält sich Reagentien gegenüber, wie im Vorhergehenden von der Lösung des Strychnins in salzsäurehaltigem Wasser angegeben, doch muss, um das Klarbleiben beim Zusatze von aufgelöstem zweifach-kohlensaurem Kali unzweifelhaft zu bewirken, ein wenig verdünnte Säure vorher zugesetzt werden. Beim Erwärmen oder längerem Stehen dieser Mischung entweicht die auflösende Kohlensäure und das Strychnin scheidet sich krystallinisch ab. Als Strychninsalze überhaupt werden diese Präparate sogleich erkannt, wenn sehr wenig davon in einem Kelchglase mit einem Uebermaasse von dreifach-gewässerter Schwefelsäure (vgl. S. 208) übergossen, mit einem Glasstabe umgerührt, dann ein wenig aufgelöstes chromsaures Kali oder von dem Salzgemisch aus chromsaurem und schwefelsaurem Kali zugesetzt und das Glas behutsam umgeschwenkt oder dessen Inhalt mit einem Glasstabe langsam vermischt wird — es zeigt sich alsbald die prachtvollste Farbewandlung in blau, violett und roth. (Die unmittelbare Anwendung von unverdünnter concentrirter Schwefelsäure muss besonders bei dem salpetersauren Salze vermieden werden, weil

sonst die höchst concentrirt auftretende Salpetersäure die Reaction kaum zur Wahrnehmung kommen lässt).

Ermittelung von Strychnin in organischen Gemengen.

§ 113. Soll speciell Strychnin in organischen Gemengen (Arzneimischungen, Speisen, Wein, Leichentheilen u. dgl.) aufgesucht werden, so ist es zu empfehlen, wo es ausführbar, vor allen Dingen zu prüfen, ob das Prüfungsobject einen bittern Geschmack besitzt. Wo dieser fehlt, ist auch das Vorhandensein von Strychnin nicht anzunehmen, denn selbst die 100fache verdünnte kalt gesättigte wässerige Lösung, welche somit kaum $\frac{1}{700000}$ davon enthält, schmeckt noch deutlich bitter. Ist letzteres nun der Fall, so verfahre man zunächst ganz in derselben Weise wie bei Aufsuchung von Morphin unter ähnlichen Verhältnissen (vgl. § 110), versetze aber das in ein Kölbchen aufgenommene oxalsaure Filtrat mit etwas Kali- oder Natronlösung, fügt darauf Chloroform hinzu, verschliesst das Glas und schüttelt. Man lässt die Mischung sich klären, giesst das Ganze in einen kleinen mit Hahn versehenen Scheidetrichter und lässt nach einiger Zeit das zu unterst angesammelte Chloroform in ein anderes Kölbchen abfliessen. Man bringt die zurückgebliebene alkalische wässerige Flüssigkeit in das Schüttelgefäss zurück, giebt eine neue Portion Chloroform auf und wiederholt die vorhergehenden Operationen noch einmal. Die vereinigten Chloroformauszüge werden aus dem Wasserbade abdestillirt (vgl. Fig. 2, S. 13) und der im Kölbchen verbliebene Rückstand mit wenig Wasser, dem einige Tropfen offic. verdünnter reiner Schwefelsäure zugesetzt sind, aufgenommen. Oder man schüttelt unmittelbar den Chloroformauszug mit säurehaltigem Wasser, wodurch dem ersteren das Strychnin, wenn es überhaupt vorhanden ist, entzogen wird. Mittelst des vorerwähnten Scheidetrichters oder einer Saugepipete (S. 177, Fig. 35) wird die saure wässerige Flüssigkeit von Chloroform geschieden und mit letzterem und einem neuen Antheile sauren Wassers dieselbe Operation noch einmal vorgenommen. An der in der einen oder der andern Weise gewonnenen wässerigen sauren Flüssigkeit wird zunächst der bittere Geschmack constatirt, dieselbe, wenn einigermaassen beträchtlich, durch Verdunsten auf dem Wasserbade concentrirt, dann in ein Becherglas gegeben, nach dem Erkalten mit einer Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt, wenn nöthig filtrirt, in solchem Falle Glas und Filter mit etwas kohlensaurem Wasser ausgesüsst, und die alkalische Flüssigkeit in einem mit Fliesspapier bedeckten Glase durch mehrere Tage an einem mässig warmen Orte bei Seite gestellt. In dem Maasse als die auflösende Kohlensäure entweicht, scheidet sich das Strychnin in feinen nadelförmigen Kryställchen aus, welche beim Schütteln in der Flüssigkeit herumschwimmen, während ein kleiner Theil fest an den Wandungen des Becherglases haftet. Die losen Kryställchen werden in einem kleinen doppelten Filter, von je gleicher Schwere, gesammelt, das Becherglas und Filter schliesslich mit etwas reinem Wasser gespült, das Filter nebst Inhalt getrocknet und gewogen, wobei man das äussere Filter als Tara benutzt. Das alkalische Filtrat wird auf dem Wasserbade zur Trockene verdunstet, der Rückstand fein zerrieben, mit höchst rectificirtem Weingeist heiss ausgezogen und der Auszug noch heiss in das oben erwähnte Becherglas, dessen Wandungen mit Kryställchen behaftet sind, abfiltrirt. Der Weingeist wird abgedunstet, der Rückstand mit wenig Wasser, dem ein Tropfen verdünnter reiner

Schwefelsäure zugegeben, aufgenommen, von der Lösung mittelst eines Glasstabes einzelne Tropfen auf kleine Uhrgläser vertheilt und in gleicher Weise mit einzelnen Tröpfchen von Gerbsäurelösung, Pikrinsäurelösung, Jodlösung, Kalium-Quecksilberjodidlösung, ferner mit Salpetersäure, mit concentrirter Schwefelsäure und nachträglichem Zusatze einzelner Stäubchen chromsauren Kalis geprüft. Der Rest von der schwefelsauren Lösung, wenn nach Vornahme der eben erwähnten Prüfungen ein solcher vorhanden und die Prüfungen selbst für Strychnin affirmativ ausgefallen, wird mit einer angemessenen Menge aufgelösten chromsauren Kalis versetzt, nach mehreren Stunden der Niederschlag auf ein Filterchen gesammelt, getrocknet, und schliesslich damit die S. 220 beschriebene Prüfung ausgeführt.

Ueber einen von Dragendorff ausgeführten chemischen Nachweis von Strychnin in den Organentheilen, dem Erbrochenen und dem Harn eines durch Strychnin Vergifteten bei gleichzeitiger Anwesenheit von Morphin und Emetin vgl. Wiggers's Jahresber. 1869, S. 521 und Hager's pharmac. Centralh. 1870, S. 172.

In einem 1840 erschienenen Werke, welches besonders die in England üblichen Verfälschungen der Nahrungsmittel*) behandelt, erwähnt Fr. Accum p. 97 auch der Anwendung von Krähenaugen (*Nuces vomicae*) seitens englischer Bierbrauer, um dem Biere einen bittern Geschmack zu ertheilen. Auf diese Angabe hin ist wohl auch später der Verdacht entstanden und ausgesprochen worden, dass auch Strychnin zu gleichen Zwecke benutzt werde. Um aber die Grundlosigkeit solcher Verdächtigung nachzuweisen, haben Th. Graham und A. W. Hofmann auf Veranlassung des Besitzers (Alsopp) einer der grössten englischen Brauereien bittern Biers (*pale Ale*) vor bereits langer Zeit eine ausführliche Untersuchung solchen von verschiedenen Firmen bezogenen bittern Biers unternommen und sind hierbei zu dem Resultate gelangt, dass in keinem dieser Biere auch nur ein Spur Strychnin nachzuweisen war.

Prüfung von Bier auf Strychningehalt.

Das ziemlich einfache Verfahren, welches die genannten Chemiker befolgten (und von dessen Genauigkeit sie sich durch wiederholte Versuche überzeugt hatten), ist in der von ihnen erkannten Thatsache begründet, dass Lösungen von Strychninsalzen mit Thierkohle geschüttelt ihr Strychnin an die Kohle abgeben, und besteht in folgendem: Man giebt auf 1/2 Gallone (sehr nahe 2 1/4 Liter) des fraglichen Bieres 120 Gramm reine Thierkohle (*Carbo animalis purus Ph. suecicae*), lässt 12 bis 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen, filtrirt, wäscht die Kohle zweimal mit reinem Wasser aus und kocht sie dann mit höchst rectificirtem Weingeiste aus, und zwar mit etwa viermal soviel, als man Kohle genommen hat. Den von der Kohle abfiltrirten Weingeist destillirt man ab, setzt zum zurückbleibenden wässerigen Rückstande etwas Kalilauge, schüttelt mit Aether (besser noch Chloroform) und scheidet diesen ab. Beim freiwilligen Verdunsten bleibt das Strychnin, wenn es vorhanden, krystallisirt zurück und kann in der vorbeschriebenen Weise leicht constatirt werden.

(Wird Bier, zu welchem vorher Strychnin zugesetzt worden, etwa 0,1 Gramm auf 1 Liter, mit etwas verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und darauf mit reiner Thierkohle digerirt, so verschwindet die Bitterkeit nicht, wohl aber ist dies der Fall, wenn letztere nicht von einem Strychninsalze, sondern von Hopfen oder irgend einem andern vegetabilischen Bitterstoffe (Enzian, Wermuth u. s. w.) herrührt.)

6. Brucin.

§ 114. Brucin, auch Caniramin genannt, ist Begleiter des Strychnins in den letzteres enthaltenden Vegetabilien und nicht viel weniger

*) A treatise on adulterations of food and culinary poisons exhibiting fraudulent sophistications of bread, beer, wine, spiritous liquors etc., and methods of detecting them, by Fred. Accum. London 1820, wovon von L. Cerutti 1822 eine deutsche Uebersetzung geliefert wurde.

giftig. Im Handel kommt es gewöhnlich als weisses krystallinisches Pulver und als feine Krystallnadeln vor, welche Krystallwasser enthalten und deren Zusammensetzung den Verhältnissen: $N^2C^{46}H^{26}O^8 + 8HO = 466$ entspricht. Es ist geruchlos und von sehr bitterem Geschmacke. Auf Platinblech allmälig erhitzt, schmilzt es zunächst unter Abgabe des Krystallwassers, verdampft theilweis unzersetzt, wird aber zum grossen Theile zersetzt und verbrennt ohne Rückstand. Wird eine kleine Probe davon in einem Reagircylinder mit conc. Schwefelsäure übergossen, so wird es, wenn diese, wie mehrentheils, nur die kleinste Spur Salpetersäure enthält, mit rosenrother Farbe gelöst; bei Anwendung von absolut salpetersäurefreier Schwefelsäure tritt jedoch eine Färbung nicht ein. — Mit offic. reiner Salpetersäure übergossen, wird es mit tiefrother Farbe aufgenommen, welche beim Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser allmälig in gelb übergeht; wird nun die gelbe Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und Zinnchlorürlösung hinzugetröpfelt, so geht die gelbe Farbe in eine tief violette über und behält auch diese Farbe bei weiterem Verdünnen mit Wasser bei; eine Auflösung von unterschwefeligsaurem Natron bewirkt dieselbe Farbenwandlung, doch tritt hier allmälig Trübung ein in Folge Abscheidung von Schwefel. Durch diese Reactionen kann Brucin leicht vom Strychnin, den Chinaalkaloiden und auch vom Morphin unterschieden werden.

Charakteristische Kennzeichen des Brucins.

Das Morphin wird zwar durch Salpetersäure ebenfalls tief gelbroth gefärbt, aber die weitere Reaction durch Zinnchlorür oder unterschwefeligsaures Natron tritt nicht ein. Veratrin, Salicin und Amygdalin werden beim Uebergiessen mit conc. Schwefelsäure tief geröthet, doch ist diese Reaction hier von der Gegenwart von Salpetersäure unabhängig, denn die genannten Stoffe erleiden durch diese letztere Säure keine Färbung. Molybdänsäurehaltige conc. Schwefelsäure (Fröhde'sches Reagens vgl. S. 312) löst Brucin ebenfalls mit rother Farbe auf, welche bald in gelb übergeht und nach längerer Zeit ganz verschwindet (Dragendorff).

Von Aether und Amylalkohol wird Brucin nur in geringer Menge aufgenommen, sehr reichlich dagegen von höchstrectificirtem Weingeist und ganz besonders von Chloroform. Auch in Wasser ist Brucin verhältnissmässig nicht unbedeutend löslich. Uebergiesst man in einem Setzkölbchen oder weiten Reagircylinder 1 Gran (6 Centigramm) mit einer Unze (30 Gramm) Wasser und erwärmt, so wird alles gelöst; die Lösung reagirt alkalisch und erscheint auch nach dem Erkalten klar, innerhalb 24 Stunden scheidet sich aber ein grosser Theil des aufgelösten in zarten fedrigen Krystallen wieder aus; durch Zusatz von 1—2 Tropfen offic. verdünnter Schwefelsäure wird alles wieder klar. Diese Lösung, nahehin $\frac{1}{500}$ Brucin enthaltend, schmeckt sehr bitter, wird durch Lösungen von Gerbsäure (graulichweiss), Pikrinsäure (gelb), Jod-Jodkalium (orangebraun), Platinchlorid (hellgelb), Goldchlorid (gelbflockig), Kalium-Quecksilberjodid (weiss) gefällt, nicht aber durch zweifach-kohlensaures Kali. Auch durch eine Auflösung von rothem chromsaurem Kali wird in derselben schwefelsauren Brucinlösung unmittelbar keine Fällung veranlasst, erst nach längerer Zeit werden feine nadelförmige gelbrothe Kryställchen abgeschieden, welche auf einem Filterchen gesammelt, darauf durch Ausbreiten des Filters auf Fliesspapier getrocknet und auf einem Porcellanschälchen mit reiner dreifach-gewässerter Schwefelsäure übergossen eine tiefrothe Färbung der Säure veranlassen, jedoch ohne wahrnehmbare vorgängige Bläuung (Unterschied von Strychnin). — Reine conc. Schwefelsäure in dieselbe verdünnte

Verhalten zu Lösungsmitteln und Reagentien.

schwefelsaure Brucinlösung eingetragen, ruft keine Färbung hervor; ist aber die Schwefelsäure salpetersäurehaltig, so tritt eine rosenrothe Färbung ein. Wird zu der farblos gebliebenen oder in Folge des letztern Umstandes schwach rosenfarbig gewordenen Schwefelsäure-Mischung ein Tröpfchen aufgelöstes chromsaures Kali gegeben, so tritt sofort eine tiefrothgelbe Färbung ein. Eine vorgängige Bläuung, wie bei Strychnin, wird ebenfalls nicht wahrgenommen. — Offic. reine Salpetersäure der Brucinlösung in Uebermaass zugegeben veranlasst eine rosenrothe bis gelbrothe Färbung, entweder unmittelbar oder beim Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser. Wird hierauf die schliesslich gelb gewordene salpetersaure Mischung mit einer Lösung von Zinnchlorür oder von unterschwefeligsaurem Natron versetzt, so geht die gelbe Farbe in tiefviolett über.

Ermittelung von Brucin in organischen Gemengen.

§ 115. Behufs der Aufsuchung von Brucin in organischen Gemengen wird ganz in derselben Weise verfahren wie bei Aufsuchung von Strychnin unter ähnlichen Verhältnissen. Der Rückstand nach dem Verdunsten oder Abdestilliren des Chloroformauszugs wird mit wenig Wasser und verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, diese Lösung, nachdem der bittere Geschmack constatirt worden, tropfenweise mit einzelnen Tröpfchen von Lösungen von Gerbsäure, Pikrinsäure, Jod-Jodkalium, Kalium-Quecksilberjodid, darauf mit dreifach-gewässerter Schwefelsäure und chromsaurem Kali, ferner, mit offic. reiner Salpetersäure allein und, nach vorangegangener Erwärmung durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, mit einem Zusatze von Zinnchlorürlösung geprüft.

7. Veratrin. Colchicin.

Vorkommen und charakteristische Kennzeichen des Veratrins.

§ 116. Veratrin ist das giftige scharfe Princip der weissen Nieswurzel (*Rad. Veratri albi*) und des Sabadillsamens (*Fructus Sabadillae*). Es erscheint mehrentheils als mehr oder weniger rein weisses, in kleinen Massen zusammengebackenes Pulver, oder wohl auch als kleine verwitterte prismatische Krystalle, deren Zusammensetzung, mit Berücksichtigung seines basischen Verhaltens, der Formel: $N^2C^{64}H^{52}O^{16} = 592$ entspricht. Es schmeckt brennend scharf, nicht bitter, erregt bei unvorsichtiger Handhabung sehr heftiges Niesen. Auf Platinblech behutsam erwärmt, schmilzt es zunächst wachsähnlich, verdampft theilweis; stärker erhitzt, wird es zersetzt und verbrennt ohne allen Rückstand. Auf einem Uhrglase oder in einem Kelchglase mit conc. reiner Schwefelsäure übergossen und mit einem Glasstabe zerrührt, giebt pulveriges Veratrin eine Lösung, deren Anfangs hellgelbe Farbe allmälig dunkelgelb, gelbroth, dann kirschroth und nach längerer Zeit tief violett wird. In einem Reagircylinder mit einem Uebermaass von offic. reiner Salpetersäure übergossen, wird Veratrin ohne auffallende Färbung gelöst Ebenso verhält sich offic. reine Salzsäure; wird aber letztere Lösung allmälig bis zum Sieden erhitzt, so tritt eine schön carmoisinrothe Färbung ein, welche sehr lang andauert und für Veratrin ganz besonders charakteristisch ist (J. Trapp).

In Weingeist, Aether, besonders Chloroform ist Veratrin reichlich löslich, weniger in Amylalkohol. Auch vom Wasser wird es nur unbedeutend gelöst, sehr reichlich aber beim Hinzutröpfeln von verdünnter Schwefelsäure. Diese letztere Lösung schmeckt brennend scharf, nicht bitter, ruft,

in die Nase gebracht, das heftigste Niesen, Kopfschmerz und Uebelkeit hervor. Sie wird durch Lösungen von Gerbsäure, Pikrinsäure, Jod, Kalium-Quecksilberjodid gefällt, ebenso auch durch Aetzammoniak und verdünnte Aetzkalilösung. Dieser letztere Niederschlag wird durch ein geringes Uebermaass von Alkali nicht aufgenommen, wohl aber durch Weingeist, Aether und Chloroform. Sogar einer schwach sauren Lösung wird durch Aether Veratrin entzogen (J. Schacht). Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali trübt, bei anfänglich vorhandenem Ueberschuss an Säure, die Veratrinlösung nicht, beim Erwärmen und ebenso beim Zusatze von Aetzammoniak findet aber sogleich Trübung statt. Platinchlorid fällt die etwas verdünnte saure Veratrinlösung nicht; Goldchlorid veranlasst aber auch in solchem Falle einen gelblichweissen, nicht zusammenbackenden Niederschlag. — Reine conc. Schwefelsäure zur Veratrinlösung rasch zugegossen, ruft eine kirschrothe Färbung hervor, welche lang andauernd ist; eine ähnliche, nur weniger intensive Färbung ruft offic. reine Salzsäure hervor, wenn die Veratrinlösung mit einem Uebermaass derselben versetzt und die Mischung einige Zeit im Sieden erhalten wird. Schwefelsäure, welche mit $^1/_3$ Wasser verdünnt ist, färbt die Veratrinlösung weder vor, noch bei nachträglichem Zusatze von etwas chromsaurem Kali.

Verhalten des Veratrins zu Reagentien und

Die specielle Aufsuchung von Veratrin in organischen Gemengen wird vorkommenden Falls ganz in derselben Weise ausgeführt wie die Aufsuchung von Strychnin und Brucin unter ähnlichen Verhältnissen, doch kann hier zum Ausschütteln, anstatt Chloroform, auch Aether benutzt werden. Der Rückstand nach dem Abdunsten oder Abdestilliren der Chloroform- oder Aetherauszüge wird mit wenig Wasser unter Beihilfe einer geringen Menge verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, an dieser Flüssigkeit zunächst der Geschmack und das Verhalten zu Gerbsäure, Pikrinsäure, Jod-Jodkalium und Kalium-Quecksilberjodid constatirt, darauf werden die weiteren entscheidenden Prüfungen mit concentrirter Schwefelsäure, offic. reiner Salpetersäure und Salzsäure vorgenommen.

dessen Ermittelung in organischen Gemengen.

Colchicin.

§ 117. Die Herbstzeitlose (*Colchicum autumnale*), wie Veratrum zur Familie der Colchicaceen gehörend, enthält ebenfalls in allen ihren Theilen, besonders aber in den Früchten und Knollen, ein giftiges Princip, das Colchicin, welches jedoch vom Veratrin in vielen Beziehungen wesentlich verschieden ist. Rein dargestellt, so weit dies erreicht werden kann, bildet es ein amorphes, gelblich-weisses, krümeliges Pulver, welches leicht harzartig zusammenbäckt, geruchlos ist und sehr bitter schmeckt; auf Platinblech erwärmt, schmilzt es, bläht sich auf, verkohlt bei stärkerem Erhitzen und verbrennt endlich vollständig. In einem trockenen Reagircylinder mit reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen, bäckt es zusammen und löst sich beim Schütteln mit safrangelber Farbe auf, welche allmälig gelbbraun wird, aber zu keinem Zeitpunkt, oder doch nur sehr rasch vorübergehend in violett und kirschroth nüancirt. Ebenso verhält es sich gegen offic. reine Salpetersäure; concentrirtere Salpetersäure färbt sich damit sogleich dunkelgelbroth, dann vorübergehend violett, olivengrün und gelb. Concentrirteste Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) löst Colchicin

mit blau- oder braunvioletter Farbe auf, beim Verdünnen mit Wasser wird die Mischung hellgelb und bei nachträglichem Zusatze von Alkalilauge in Ueberschuss orangegelb bis orangeroth (Kubel). Dieses letztere Verhalten gehört zu den charakterischesten Kennzeichen des Colchicins.

Verhalten des Colchicins zu Reagentien und

Von Wasser und Weingeist wird Colchicin sehr reichlich gelöst, ebenso auch von Chloroform, weniger von Aether. Die wässerige Lösung schmeckt anhaltend bitter, reagirt nicht merklich alkalisch, wird auch bei grosser Verdünnung durch Lösungen von Gerbsäure, Jod, Kalium-Quecksilberjodid getrübt und gefällt, nicht aber durch Platinchlorid- und Pikrinsäurelösung, doch bringt letztere in der schwefelsauren Lösung einen Niederschlag hervor, welcher nach kurzer Zeit zusammenbäckt und harzartig an den Gefässwandungen haftet. — Wird eine wässerige Colchicinlösung, gleichviel ob neutral oder schwach angesäuert, wiederholt mit neuen Portionen Aethers oder Chloroforms geschüttelt, so wird derselben dadurch das Colchicin entzogen, welches beim Abdunsten oder Abdestilliren des Lösungsmittels als durchsichtige amorphe Masse zurückbleibt.

Ermittelung in organischen Gemengen.

Soll in einem organischen Gemenge Colchicin aufgesucht werden, so wird dieses, wenn flüssig, durch Abdunsten auf dem Wasserbade bis zur Syrupsdicke concentrirt, darauf mit stärkstem Weingeiste zu wiederholten Malen ausgezogen. Die vereinigten weingeistigen Auszüge werden abdestillirt, der Rückstand wird mit Wasser, dem einige Tropfen Oxalsäurelösung zugegeben sind, aufgenommen, der Auszug filtrirt, das Filtrat mit etwas Magnesiamilch versetzt, längere Zeit geschüttelt und die Mischung endlich zu wiederholten Malen mit neuen Portionen reinen Aethers oder auch mit Chloroform ausgeschüttelt. Die in zweckmässiger Weise geschiedenen und vereinigten Auszüge werden aus dem Wasserbade abdestillirt; der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, die Lösung, wenn nöthig, abermals filtrirt, mit einzelnen Tropfen von dem Filtrate theils unmittelbar theils nach vorgängigem Eintrocknen auf Uhrgläsern die oben beschriebenen Prüfungen mit den genannten Reagentien vorgenommen, der verbliebene grössere Antheil auf dem Wasserbade eingetrocknet und als *corpus delicti* verwahrt *).

*) Die Resultate neuerer Versuche über Colchicin und dessen Nachweis in organischen Gemengen hat Dragendorff veröffentlicht in Untersuchungen aus dem pharmac. Instit. in Dorpat, Heft 1, S. 79 u. ff. Vgl. auch Wiggers's Jahresb. 1870. S. 584, ferner H. Struve in Zeitschr. für anal. Chemie XII. S. 164 u. ff.

8. Atropin. Solanin. Hyoscyamin.

Atropin.

§ 118. Atropin ($NC^{34}H^{23}O^{6} = 289$) ist das giftige Princip von *Atropa Belladonna* und *Datura Stramonium* *). Rein dargestellt bildet es farblose, zarte, locker zusammenhängende nadelförmige Kryställchen, ist

*) Obwohl in der Zusammensetzung qualitativ und quantitativ übereinstimmend (*v. Planta*) bietet doch das aus *Datura Stramonium* gewonnene Präparat (*Daturin*) gewissen Reagentien gegenüber ein von dem aus *Atropa Belladonna* abgeschiedenen abweichendes Verhalten dar. Es krystallisirt leichter als letzteres, die wässerige Lösung seiner Salze wird durch Platinchlorid nicht gefällt, giebt mit Goldchlorid keinen gelben, sondern einen weissen Niederschlag (*Soubeiran*). Möglich daher, dass beide Körper nur isomer, aber nicht identisch seien.

Charakteristische Kennzeichen.

geruchlos, schmeckt scharf und bitter. Auf Platinblech anfangs gelind erwärmt, schmilzt es leicht, verdampft zum Theil unverändert, bläht sich dann auf, fängt Feuer und verbrennt mit hellleuchtender Flamme, eine glänzende Kohle zurücklassend, die bei weiterm Erhitzen und Glühen endlich vollständig verschwindet. Mit reiner conc. Schwefelsäure übergossen, wird es ohne Färbung gelöst (zuweilen tritt wohl vorübergehend eine violette Färbung ein), bleibt bei nachherigem Zutröpfeln von offic. reiner Salpetersäure ungefärbt, ebenso beim Zusatze von wenig aufgelöstem chromsaurem Kali, doch nimmt in letzterem Falle die Mischung allmälig eine grünliche Farbe an durch Bildung von Chromoxyd. Auch das Fröhde'sche Reagens veranlasst keine Färbung. — Mit dreifach-gewässerter Schwefelsäure und einem Zusatze von Manganhyperoxyd gelind erwärmt (durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser), wird zunächst der Geruch nach Bittermandelöl und dann nach Benzoësäuredämpfen wahrnehmbar.

Verhalten der Lösung zu Reagentien.

In kaltem Weingeist und Chloroform ist Atropin sehr löslich, weniger in Aether (1 : 35) und noch weniger in Wasser. Wird ein Decigramm mit 24—30 C. C. Wasser übergossen und erwärmt, so geht es bald in Lösung über; diese scheidet beim Erkalten nichts ab, reagirt schwach alkalisch, schmeckt scharf und bitter und bringt auch noch nach weiterer starker Verdünnung auf das Auge eines lebenden Thieres applicirt eine lang andauernde Erweiterung der Pupille hervor; dasselbe geschieht auch, wenn es in den Magen gebracht oder subcutan applicirt wird. Dieselbe wässerige Lösung giebt mit Gerbsäure einen weissen Niederschlag, mit Pikrinsäurelösung eine nur geringe Trübung. Uebergiesst man in einem Reagircylinder 1 Decigramm von dem Präparate mit 20 C. C. Wasser, und giebt einen Tropfen offic. verdünnter Schwefelsäure hinzu, so wird es beim Umschütteln auch ohne Erwärmung schnell gelöst. Die mit gleichviel Wasser verdünnte Lösung wird durch Lösungen von Gerbsäure und von Pikrinsäure nur sehr unbedeutend getrübt, durch Jod-Jodkaliumlösung reichlich kermesbraun, durch Kalium-Quecksilberjodidlösung reichlich weiss, durch Goldchloridlösung gelblichweiss gefällt. Dieser letztere Niederschlag wird allmälig krystallinisch. Platinchlorid bringt in solcher verdünnten Lösung keinen Niederschlag hervor, in concentrirterer Lösung dagegen entsteht ein weisslichgelber flockiger Niederschlag, der nach einiger Zeit harzartig zusammenballt.

Von Atropinsalzen werden vorzugsweise das schwefelsaure und das baldriansaure Salz arzneilich angewandt. Die Lösung derselben in der 150—200fachen Menge Wassers zeigt die im Vorgehenden angegebenen, allerdings nicht sehr charakteristischen, chemischen Reactionen. Die mydriatische Wirkung ist aber noch bei viel grösserer Verdünnung unverkennbar.

Ermittelung in organischen Gemengen.

Das Atropin ist unter der Einwirkung chemischer Agentien sehr leicht veränderlich und zersetzbar, daher auch die Auffindung kleiner Mengen desselben in organischen Gemengen sehr schwierig, und der Versuch, es in reinem Zustande zu isoliren, dürfte selten von gutem Erfolge begleitet sein. Im Uebrigen wird man erforderlichen Falls zu diesem Zwecke ganz in derselben Weise wie bei Aufsuchung von Colchicin unter gleichen Verhältnissen verfahren können. Der Rückstand nach dem Abdunsten oder

Abdestilliren des Chloroform- oder Aetherauszugs wird zunächst mit wenig Wasser aufgenommen, dem nöthigenfalls ein Tropfen offic. verdünnter Schwefelsäure zugegeben wird, und die Flüssigkeit rücksichtlich ihrer Wirkung auf das Katzenauge geprüft. Tritt diese in ausgezeichneter Weise hervor und sind ausserdem die Prüfungen mit Jod-, Kalium-Quecksilberjodid- und Goldchloridlösung affirmativ, die Prüfungen durch den Geruch, mit Gerb- und Pikrinsäure, mit Platinchlorid, mit offic. reiner Salpetersäure und conc. Schwefelsäure ohne und mit chromsaurem Kali negativ ausgefallen, so unterliegt die Anwesenheit eines von einer Pflanze aus der Familie der Solaneen abstammenden nicht flüchtigen Alkaloids kaum einem Zweifel.

Solanin.

§ 119. Solanin ist ein eigenthümliches Alkaloid der Gattung *Solanum* und findet sich ganz besonders reichlich in den während der Winter- und Frühlingsmonate hervorsprossenden Keimen der Kartoffeln. Es erscheint im reinen Zustande als weisses krystallinisches Pulver oder als weisse perlmutterglänzende platte vierseitige Säulchen, ist geruchlos, besitzt einen widerlichen etwas bittern und anhaltend kratzend scharfen Geschmack, welcher jedoch wegen der geringen Löslichkeit nur langsam zur Wahrnehmung kommt. Auf Platinblech allmälig erhitzt, schmilzt es viel schwieriger als Atropin, verkohlt und verbrennt endlich ohne Rückstand. In einem trockenen Reagircylinder mit conc. Schwefelsäure übergossen, färbt es sich zunächst orangegelb, dann vorübergehend violett und schliesslich braun. Offic. reine Salpetersäure ruft keine Färbung hervor, weder unmittelbar noch beim Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, wobei erst nach längerer Zeit eine schwach gelbliche Färbung und weissliche Trübung eintritt, welche letztere beim Verdünnen mit Wasser nicht verschwindet.

Verhalten der schwefelsauren Lösung zu Reagentien.

In Wasser ist Solanin sehr wenig löslich; die Lösung reagirt nicht wahrnehmbar alkalisch, schäumt stark beim Schütteln, wird durch Gerbsäure nicht getrübt. In grösserer Menge wird es von Wasser, dem ein wenig verdünnte Schwefelsäure zugesetzt worden, bei längerem Schütteln gelöst. Eine in solcher Weise in den Verhältnissen von 6 Centigramm Solanin auf 30 Gramm Wasser und einem Tropfen verdünnter Säure bereitete Lösung schmeckt scharf und bitter, wird durch Lösungen von Gerbsäure, Pikrinsäure, Kalium-Quecksilberjodid, Gold und Platinchlorid nicht gefällt, ebenso auch nicht durch Jod-Jodkaliumlösung, im letzteren Falle aber dunkel braunroth gefärbt. Säurefreies, einfach- und zweifachkohlensaures Kali veranlassen allmälig einen voluminösen flockigen Niederschlag, welcher im Ueberschuss des Alkalis nicht löslich ist, auch beim Schütteln der trüben Mischung mit Aether und Chloroform nicht verschwindet, wohl aber beim Schütteln mit Weingeist und mit Amylalkohol. Die letztere Lösung sammelt sich oberhalb der wässerigen Flüssigkeit an und erstarrt allmälig zu einer klaren durchsichtigen Gallerte.

Wird die oben erwähnte, mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure ohne Anwendung von Wärme bewirkte Solaninlösung etwas stärker angesäuert, darauf längere Zeit im Wasserbade erwärmt, dann mit einer Lösung von kohlensaurem Natron fast neutralisirt, so dass noch eine deutliche saure Reaction verbleibt, so giebt die also gewonnene Flüssigkeit nun mit Gerbsäurelösung einen reichlichen weissen, mit Pikrinsäure einen reichlichen

gelben Niederschlag, mit Kalium-Quecksilberjodidlösung einen weissen, mit Jodlösung einen dunkelbraunen Niederschlag. Dieses von dem obigen abweichende Verhalten ist Folge der Umwandlung des Solanins in das stärker alkalische *Solanidin*. Gleichzeitig ist auch eine gummige Substanz entstanden; wird nämlich etwas von der sauren Lösung mit wenig verdünnter Aetzkaliflüssigkeit alkalisch gemacht und darauf wenig Kupfervitriollösung hinzugeben, so entsteht ein bläulichweisser flockiger Niederschlag, welcher weder bei längerem Stehen der Mischung, noch auch in der Wärme seine Farbe verändert.

Ermittelung von Solanin in organischen Gemengen.

Behufs der Aufsuchung von Solanin in einem organischen Gemenge wird dieses zunächst mit etwas Magnesiamilch angerührt, um jedenfalls alle etwa vorhandene saure Reaction zu beseitigen, die Mischung hierauf auf dem Wasserbade bis zur Consistenz eines dicken Syrups abgedunstet und dieser zu wiederholten Malen mit stärkstem Weingeiste (absoluter Alkohol des Handels) ausgezogen. Die filtrirten geistigen Auszüge werden im Wasserbade abdestillirt; dem Rückstande wird durch Behandlung mit kaltem Wasser das darin lösliche entzogen und derselbe dann mit angesäuertem Wasser, ebenfalls ohne Anwendung von Wärme, digerirt. Der saure Auszug wird filtrirt, das Ungelöste und das Filter mit Wasser ausgesüsst. Die vereinigten Filtrate werden mit Aetzammoniak bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, die Mischung erhitzt und hierauf langsam erkalten gelassen. Nach Verlauf von 24 Stunden wird der entstandene Niederschlag in einem kleinen Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und nebst Inhalt in gelinder Wärme getrocknet. Man prüft zunächst, unter Verwendung eines kleinen Antheils von dem Niederschlage, ob derselbe in heissem Weingeiste vollständig löslich ist. Geschieht es nicht, so giebt man den gesammten Niederschlag (nöthigenfalls das dasselbe enthaltende Filter) in ein Setzkölbchen, übergiesst mit höchstrectificirtem Weingeiste, erhitzt bis zum Sieden und filtrirt noch siedend heiss ab. Das in einem Becherglase aufgefangene Filtrat wird an einem mässig warmen Orte der Selbstverdunstung überlassen. — Sehr charakteristisch für Solanin ist vor Allem das Gelatiniren der Lösung in Amylalkohol.

Hyoscyamin.

§ 120. Hyoscyamin ist ein in allen Theilen, am reichlichsten in den Früchten von *Hyoscyamus niger* enthaltenes giftiges Alkaloid, über welches in letzter Zeit, in Folge einer dadurch bewirkten Vergiftung, von F. L. Sonnenschein eine ausführliche Arbeit veröffentlicht worden ist *). Noch später hat sich H. Hoehn in Jena sehr eingehend und wiederholt mit dessen Darstellung und mit der Erforschung seiner Zusammensetzung und seines Verhaltens chemischen Agentien gegenüber beschäftigt **). Diese letztere Untersuchung hat als wesentliche Kennzeichen des Hyoscyamins Nachstehendes ergeben. Die ätherische Lösung hinterlässt es

---

*) Vgl. dessen Handb. der gerichtlichen Chemie, 1869, S. 185 u. ff.

**) Vgl. Archiv d. Pharm. März 1870 und Ann. d. Ch. u. Pharm. 1871, B. 157, S. 98 u. ff. — Ausserdem hat auch E. Thorey noch früher eine Arbeit über denselben Gegenstand ausgeführt (vgl. Wittstein's Vierteljahresschr. B. XIX, S. 254) und in neuester Zeit G. Merk (vgl. Chem. Centralbl. 1873, S. 3).

Verhalten des Hyoscyamins zu Reagentien.

nach dem Abdunsten des Aethers als eine ölig-dicke farblose Flüssigkeit, welche erst nach längerem Stehen krystallinisch erstarrt. Das fest gewordene Alkaloid ist weich, wie Wachs, und zeigt warzenähnliche Krystallgruppen; es schmilzt bei 90° C., wobei zunächst ein eigenthümlicher, äusserst narkotischer Geruch, sodann ein auch in kleinsten Mengen noch bemerkbar deutlicher Geruch nach Benzoyl- oder Salicylverbindungen auftritt. Es ist in Weingeist, Aether, Chloroform, Benzin und auch in Wasser sehr löslich. Die Lösungen in Aether und Chloroform treten es beim Schütteln derselben mit angesäuertem Wasser an letzteres ab. Die wässerige Lösung erweitert sehr stark die Pupille, reagirt alkalisch, giebt, wenn concentrirt, mit Alkalien Niederschläge. Jodwasser bewirkt eine kermesbraune, Quecksilberchlorid eine weisse Fällung, ebenso Kalium-Quecksilberjodidlösung. Goldchlorid giebt einen gelbbraunen Niederschlag, ebenso Platinchlorid. Der letztere Niederschlag ballt sehr bald zu einer weichen Masse zusammen (Sonnenschein verneint die Fällung durch Platinchlorid und hebt auch dieses negative Verhalten als einen wesentlichen Unterschied des Hyoscyamins vom Atropin hervor vgl. a. a. O. S. 191). Gerbsäure giebt auch bei starker Verdünnung einen weissflockigen Niederschlag.

Die Verbindungen des Hyoscyamins mit Säuren sind in Wasser und Weingeist sehr löslich. Das schwefelsaure Salz krystallisirt in strahlig gruppirten weissen glänzenden Nadeln, welche ohne Zersetzung bis 110° C. erhitzt werden können. Wird dessen wässerige Lösung mit Aetznatronlauge in Uebermaass versetzt und nunmehr wiederholt mit Aether geschüttelt, so geht das Alkaloid in den Aether über und hinterbleibt nach Abdestillation des Aethers als eine fast farblose ölartige Flüssigkeit, welche bei längerem Stehen über Schwefelsäure krystallinisch erstarrt. — Das salzsaure Hyoscyamin krystallisirt weniger leicht als das schwefelsaure Salz.

Die Elementarzusammensetzung des Hyoscyamins wurde von Hoehn und Reichardt der Formel $C^{30}H^{23}NO^{6} = 265$ entsprechend gefunden. In einem Destillirapparate anhaltend mit Barytwasser gekocht, verhält es sich dem Atropin ähnlich; es zerfällt in eine sauerstofffreie flüchtige Base, Hyosein $= C^{12}H^{13}N$, und eine Säure, Hyoseinsäure $= C^{18}H^{10}O^{9}$ (vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 157, S. 104).

Ermittelung in organischen Gemengen.

Behufs des Nachweises von Hyoscyamin in organischen Gemengen verfährt man nach Sonnenschein (a. a. O. S. 192) folgendermaassen: Die Untersuchungsobjecte werden im zerkleinerten Zustande mit höchst rectificirtem Weingeist, welcher durch etwas Schwefelsäure, Essigsäure, Weinsäure oder auch Oxalsäure angesäuert ist, digerirt. Nach dem Erkalten wird der Auszug abgegossen und das Ausziehen der rückständigen Masse wiederholt, bis alles erschöpft ist. Die vereinigten Auszüge werden vorsichtig bei einer 30—40° C. nicht übersteigenden Temperatur verdunstet. Der bleibende extractartige Rückstand wird mit starkem Weingeist angerührt, die Mischung eine Zeit lang stehen gelassen, dann filtrirt, und wieder auf die angegebene Weise verdunstet. Der hierbei bleibende Rückstand wird mit kaltem Wasser geschüttelt, die Lösung durch ein benetztes Filter filtrirt und das Schütteln mit Wasser mehrmals wiederholt. Die gesammelten Lösungen werden abermals durch Verdunsten concentrirt, nun mit Kali schwach alkalisch gemacht und mit Aether (oder auch Chloroform) mehrfach ausgeschüttelt. Die abgenommenen ätherischen Schichten werden verdunsten gelassen. Der Rückstand wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser bis zur sauren Reaction angerührt und dann wiederum mit Aether

mehrfach geschüttelt. Die ätherischen Lösungen werden abgenommen, die hierbei bleibende saure wässerige Flüssigkeit wird wiederum alkalisch gemacht und durch wiederholtes Schütteln mit Aether ausgezogen. Der jetzt erhaltene ätherische Auszug wird zum Verdunsten hingestellt. Ist der bleibende Rückstand amorph, so werden die oben erwähnten Operationen so oft wiederholt, bis die die Krystallisation hindernden Gemengtheile entfernt sind und reine Krystalle zurückbleiben. Zum Verdunstenlassen bedient man sich zweckmässig der Uhrgläser. Schliesslich kann man auch zur Reindarstellung der Krystalle des Benzins als Lösungsmittel sich bedienen. Der zuletzt bleibende krystallinische Rückstand kann nun mit Hülfe einer guten Lupe oder besser eines Mikroskops genau untersucht werden.

Ist die Menge des Rückstands sehr gering, so stellt man die oben erwähnten Reactionen am besten auf die Weise an, dass man einzelne Proben auf einen Objectträger bringt, hier mittelst Glasstäbchen mit den betreffenden Reagentien betupft und dann die auftretenden Erscheinungen unter dem Mikroskope beobachtet. Schliesslich wird auch die Wirkung auf das Katzenauge festgestellt.

(Ein ähnliches Verfahren wird von Sonnenschein auch zur Aufsuchung von Atropin unter ähnlichen Verhältnissen vorgeschrieben a. a. O. S. 198).

9. Aconitin.

Aconitin.

§ 121. Aconitin ist das narkotische Princip des offic. Sturmhuts (*Aconitum Napellus*). Es stellt mehrentheils ein weisses amorphes Pulver dar, kann aber auch krystallisirt gewonnen werden (vgl. Chem. Centralbl. 1871, S. 483), ist geruchlos, schmeckt bitter und hintennach ein wenig scharf, schmilzt beim Erwärmen auf Platinblech, verkohlt unter Entwickelung entzündlicher Dämpfe und verbrennt endlich vollständig. In einem trockenen Reagircylinder mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, bäckt es zusammen und löst sich bei anhaltendem Schütteln unter bräunlich-gelber Färbung (beim Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser zeigen sich zuweilen leicht vergängliche violettrothe Striemen); ein geringer Zusatz von offic. reiner Salpetersäure und ebenso von chromsaurem Kali zu der gelben schwefelsauren Mischung sind ohne wahrnehmbaren Einfluss. Bei Anwendung von dreifach-gewässerter Schwefelsäure (concentr. Schwefelsäure mit $^1/_3$ Wasser verdünnt) treten bei längerem Verweilen des Cylinders in siedendem Wasser allmälig dieselben Erscheinungen hervor, nur dauernder. Syrupige Phosphorsäure bewirkt unter ähnlichen Verhältnissen dasselbe, nur weit langsamer. Von offic. reiner Salpetersäure wird Aconitin ohne Färbung gelöst; bei längerem Verweilen des Cylinders in heissem Wasser färbt sich die Flüssigkeit gelblich. — In Weingeist und Aether ist Aconitin reichlich löslich, ebenso auch in Chloroform. Wird 1 Decigramm Aconitin mit nahehin 12—15 C. C. Wasser in einem Probircylinder erwärmt, so bäckt es zunächst zusammen, löst sich aber allmälig auf. Die Lösung sondert beim Erkalten nichts ab, reagirt schwach alkalisch, schmeckt bitter, dann etwas scharf, wirkt nach neuern Versuchen von Pelikan nicht erweiternd auf die Pupille, im Widerspruche mit früheren Angaben; beim Zugiessen von conc. Schwefelsäure färbt sich dieselbe nur sehr wenig, nimmt aber bei nachträglicher künstlicher Erwärmung, durch

Charakteristische Kennzeichen.

Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, eine violette Färbung an, welche beim Zusatze von wenig aufgelöstem chromsaurem Kali in grün übergeht durch Bildung von Chromoxyd. — Von Wasser, wozu ein Tropfen Salzsäure zugefügt worden, wird Aconitin reichlich und leicht gelöst. Die in dem Verhältnisse von 1 : 400 bereitete Lösung wird durch Lösungen von Gerbsäure und von Kalium-Quecksilberjodid weiss, durch Jodlösung kermesbraun gefällt, erleidet aber durch Platinchlorid und durch aufgelöstes zweifach-kohlensaures Kali keine Fällung, wohl aber durch einfach-kohlensaures Kali und durch wenig Aetzammoniak. Quecksilberchlorid giebt, bei nicht allzu viel freier Säure, einen weissen käsigen, Goldchlorid einen voluminösen gelblich weissen Niederschlag, ähnlich demjenigen, welcher durch dasselbe Reagens in salzsaurer Veratrinlösung hervorgebracht wird. — Wird die saure Lösung durch Aetzkalilauge alkalisch gemacht und dann mit Aether oder Chloroform ausgeschüttelt, so geht das Alkaloid in diese über, welche es dann beim Verdunsten amorph zurücklassen.

Pseudoaconitin. Verschieden in den physiologischen Wirkungen und dem Verhalten zu Reagentien und Lösungsmitteln ist das Morson'sche Aconitin oder Pseudoaconitin (fälschlich auch im Allgemeinen als englisches Aconitin bezeichnet, denn das Aconitin der englischen Pharmakopöe ist mit dem obigen deutschen Aconitin identisch), welches von dem in Nepal einheimischen *Aconitum ferox* abstammen soll (daher von Flückiger Nepalin genannt). Es schmeckt nicht bitter, sondern brennend scharf (daher von Ludwig als Acraconitin bezeichnet), färbt sich nicht mit dreifach-gewässerter Schwefelsäure, ebenso auch nicht mit conc. Phosphorsäure bei der oben beschriebenen Behandlung, erweicht nicht in heissem Wasser, ist im kalten Wasser reichlicher, in Weingeist, Aether und Chloroform weit weniger löslich als das echte milde Aconitin, und aus den heiss bereiteten gesättigten Lösungen beim Erkalten leicht krystallisirbar. — Wirkt sehr giftig.

Ermittelung von Aconitin in organischen Gemengen.

Behufs specieller Aufsuchung von Aconitin in einem organischen Gemenge wird dasselbe zunächst mit mit Oxalsäure angesäuertem Wasser digerirt, die Flüssigkeit darauf abgeseiht oder abfiltrirt, das Filtrat mit einem Uebermaasse von Magnesiamilch (vgl. S. 17) vermischt und die Mischung im Wasserbade bis zur Syrupsdicke abgedunstet. Der Rückstand wird zu wiederholten Malen mit starkem Weingeiste ausgezogen, die vereinigten geistigen Auszüge werden filtrirt und von dem Filtrate im Wasserbade der Weingeist abdestillirt. Der Rückstand wird mit wenigem Wasser, dem etwas Oxalsäurelösung zugegeben, aufgenommen, die Flüssigkeit durch ein genässtes Filter filtrirt, das Filtrat durch etwas Kali- oder Natronlauge alkalisch gemacht und die alkalische Mischung nach Verlauf einiger Stunden wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die mittelst der Pipette (Fig. 35 S. 177) abgenommenen und vereinigten ätherischen Schichten werden in einem Becherglase verdunsten gelassen. Aconitin, wenn es vorhanden, bleibt in Gestalt einer durchscheinenden amorphen Masse zurück, welche allerdings auch alles andere sein kann. Diese Masse wird mit wenigem Wasser, welches durch verdünnte Salzsäure schwach angesäuert ist, aufgenommen, die Flüssigkeit, wenn nöthig, auf ein vorher benässtes kleines Filter gegeben, Glas und Filter nachträglich mit wenigem Wasser ausgesüsst und das Filtrat in kleinen Antheilen mit den oben genannten Reagentien geprüft. Zur Vornahme der Prüfungen mit dreifach-gewässerter Schwefelsäure und concentrirter Phosphorsäure giebt man je einige Tropfen von der Lösung

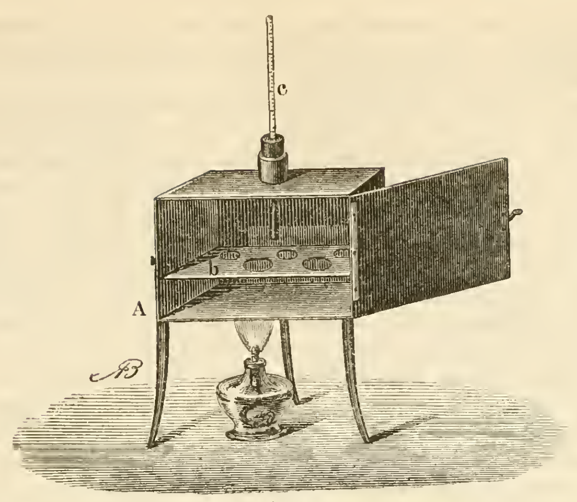


Fig. 39.

auf zwei Uhrgläser, lässt in mässiger Wärme eintrocknen, giebt hierauf einige Tropfen von den genannten Säuren hinzu und setzt die Gläser einer Temperatur von 100° C. aus (man kann sich hierzu des durch Fig. 39 dargestellten Apparats bedienen). Der verbliebene grössere Antheil von der Lösung wird in mässiger Wärme oder unter der Glasglocke über Aetzkalk (Fig. 38, S. 209) eintrocknen gelassen und als *Corpus delicti* behufs Vornahme von Controlprüfungen aufbewahrt. Die geringste Menge Aconitins bringt auf der Zunge ein eigenthümliches Prickeln hervor.

Man vergleiche über denselben Gegenstand Dragendorff's neueste ausführliche Arbeit a. a. O. S. 55 u. ff., ferner Duquesnel in Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 160, S. 341 u. ff.

10. Physostigmin.

Physostigmin.

§ 122. In den von *Physostigma venenosum Balfour*, einer in Calabar (Ober-Guinea) einheimischen und der Familie der Papilionaceen angehörenden Pflanze, abstammenden Calabarbohnen ist von J. Jobst und O. Hesse als Träger der Giftigkeit eine eigenthümliche alkaloidische Substanz nachgewiesen und mit obigem Namen belegt worden (vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 129, S. 115 u. ff.). A. Vée und M. Leven, welche denselben Gegenstand bearbeitet, haben das neue Alkaloid Eserin (von éséré, wie die Neger in Alt-Calabar die Bohne bezeichnen sollen) genannt (Buchner's n. Report. B. 14, S. 75). In seiner letzten Arbeit (Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 141, S. 82) beschreibt O. Hesse das Physostigmin als eine amorphe durchscheinende spröde Masse, welche schon bei geringer Erwärmung erweicht und bei 145° C. vollkommen flüssig ist. Es kann ohne sich zu verändern nur kurze Zeit bis 100° C. erwärmt werden und färbt sich, wenn diese Temperatur längere Zeit anhält, allmälig röthlich und liefert dann mit verdünnten Säuren auch eine roth ge-

färbte Lösung. Die Zusammensetzung der bis 100° C. erwärmten, aber noch unveränderten Substanz entspricht nach der Analyse von Hesse den Verhältnissen $C^{30}H^{21}N^{3}O^{4} = 275$.

Charakteristische Kennzeichen.

Von concentrirter Salpetersäure wird Physostigmin mit gelber Farbe gelöst, ebenso von conc. Schwefelsäure, doch färbt sich letztere Lösung bald olivengrün. Es ist in Weingeist, Aether, Benzin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff reichlich löslich, weniger in kaltem Wasser, sehr reichlich dagegen in säurehaltigem Wasser. Wird es in Wasser vertheilt und Kohlensäuregas eingeleitet, so geht es bald in eine farblose Lösung über, welche alkalisch reagirt, geschmacklos ist und woraus bei gelindem Erwärmen das Alkaloid in farblosen Oeltröpfchen sich abscheidet. Wird aber die Lösung längere Zeit erwärmt, so färbt sie sich roth und schliesslich bleibt beim Verdampfen eine amorphe kirschrothe Masse als Rückstand, worin das Physostigmin nur noch zum Theil in unverändertem Zustande enthalten ist. Verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure liefern ebenfalls geschmack- und farblose Lösungen, doch hält die Farblosigkeit nicht lang an, denn sehr bald tritt auch hier rothe Färbung ein, besonders wenn gleichzeitige Erwärmung und Luftzutritt stattfindet. — Die farblose concentrirte Lösung in Essigsäure wird durch zweifach-kohlensaures Kali und Natron milchig getrübt, indem sich das Alkaloid in farblosen Oeltröpfchen absondert (der alkalischen Lösung wird es durch Ausschütteln mit Aether, ebenso auch mit Benzin, Amydalkohol und Chloroform entzogen, Dragendorff). Aehnlich verhalten sich Ammoniak und einfach-kohlensaures Natron, aber auch hier tritt die rothe Färbung sehr schnell ein, beim erstern Fällungsmittel sogar fast augenblicklich. Desoxydirende Mittel, so Schwefelwasserstoff, schwefelige Säure, unterschwefeligsaures Natron, heben die rothe Färbung wieder auf. — Chlorkalklösung ruft in der mittelst verdünnter Säure bewirkten Lösung des Physostigmins sehr rasch eine intensiv rothe Färbung hervor, welche jedoch bei weiterem Zusatze des Reagens wieder verschwindet. — Gerbsäure giebt einen flockigen röthlichweissen Niederschlag, ebenso Quecksilberchlorid; Platinchlorid giebt keinen Niederschlag, ruft aber eine Zersetzung der Substanz hervor; Goldchlorid wird reducirt, wobei die Flüssigkeit sich purpurroth färbt; Jod-Jodkalium giebt einen kermesbraunen Niederschlag. — Kalium-Quecksilberjodid veranlasst einen weissen Niederschlag, welcher beim Trocknen eine gelbliche Farbe annimmt, in Wasser unlöslich ist, in verdünnter Salzsäure nur wenig, in Weingeist und Aether aber reichlich sich löst und aus letztern Lösungen zum Theil in kleinen farblosen concentrisch gruppirten prismatischen Krystallen gewonnen werden kann. Diese schmelzen bei nahehin 70° C. zu einem blassgelben Oele, das beim Erkalten zu einer amorphen Masse erstarrt, deren Zusammensetzung nach der Analyse von Hesse den Verhältnissen Pstg HJ + 2 Hg J entspricht. — Die charakteristischeste Reaction des Physostigmins ist aber jedenfalls die dadurch bewirkte ausserordentliche Verkleinerung der Pupille (*Meiosis*), wenn etwas von einer sehr verdünnten Auflösung (1 : 1000) desselben in das Auge gebracht wird. Die Verengerung trat auch, wie Jobst und Hesse bemerken, im Auge eines vorher mittelst Cyankaliums getödteten Kaninchens ein, nicht aber wenn das Thier durch Physostigmin selbst vergiftet worden war.

Das Physostigmin ist im isolirten Zustande nicht officinell, doch hat die neue Reichspharmacopöe (*Pharmacopoea Germ.* 1872) ein mittelst Weingeist gewonnenes Extract der Calabarbohnen (*Extractum fabae Calabaricae*) aufgenommen. Wird solches Extract in wenig Wasser gelöst, mit einem Ueberschusse von einer concentrirten Lösung von zweifachkohlensaurem Kali vermischt, die Mischung hierauf in einem hohen Cylinderglase mit Aether ausgeschüttelt, der abgesonderte Aether dann mit schwefelsäurehaltigem Wasser behandelt, so erhält man eine wenig gefärbte saure Physostigminlösung, während die fremden Stoffe mehrentheils im aufschwimmenden Aether gelöst bleiben. Beide Flüssigkeiten, die saure und die ätherische, werden mittelst eines passenden Scheidetrichters getrennt, die saure Flüssigkeit durch ein angefeuchtetes Filtrum filtrirt, das Filtrat dann von Neuem vorsichtig mit Bicarbonatlösung vermischt und abermals mit Aether ausgeschüttelt. Der abgesonderte Aether wird an einem passenden Orte der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei das Alkaloid in ziemlich reinem Zustand zurückbleibt und dann zu weiteren theils physiologischen theils chemischen Prüfungen benutzt werden kann. — Ein ziemlich ähnliches Verfahren wird man auch zu befolgen haben, wenn es die Aufgabe ist, in irgend einem Untersuchungsobjecte die Anwesenheit des Alkaloids zu ermitteln.

Aufsuchung alkaloidischer Gifte im Allgemeinen in organischen Gemengen.

Ermittelung alkaloidischer Gifte im Allgemeinen.

§ 123. 1) Soll ohne jede specielle Andeutung irgend ein von den verbreiteteren alkaloidischen Giften in einem Gemenge organischer Substanzen (Arzneimischungen, Getränken, Speisen, Leichentheile u. dgl.) aufgesucht werden, so suche man zunächst, wenn ausführbar, Geruch und Geschmack des Prüfungsobjects festzustellen, lasse dann einen grössern aliquoten Theil desselben, nach vorgängiger Ansäuerung mit einer Lösung von Oxalsäure (bei bereits vorhandener deutlicher saurer Reaction fällt das Zugeben von Oxalsäure natürlicher Weise weg), im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz verdunsten. Besitzt das Prüfungsobject bereits solche Consistenz, so fällt diese Operation und die Ansäuerung aus; ist dasselbe ganz consistent, so muss es umgekehrt zunächst in einem Porcellanmörser mit Ausguss mit etwas Wasser zu einem Breie zerrührt oder zerrieben werden. Die syrupige oder breiige Masse wird hierauf mit concentrirtem Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaction innig vermischt, mit stärkstem Weingeiste (absolutem Alkohol des Handels) in einen Setzkolben gespült und darin zu wiederholten Malen mit neuen Portionen desselben Weingeistes ausgezogen. Die zunächst colirten, dann filtrirten vereinigten geistigen Auszüge werden mit Oxalsäurelösung angesäuert, wenn nach einiger Zeit ein Niederschlag sich eingestellt, filtrirt, darauf in einem Destillirkolben (Fig. 2, S. 13 oder Fig. 16, S. 70, je nach der Menge) gegeben und der Weingeist aus dem Wasserbade abdestillirt. Der wässerige Rückstand im Destillirkolben wird durch ein vorher benässtes Filter in ein Becherglas abfiltrirt, Kolben und Filter mit etwas Wasser nachgespült, durch Verdunsten bis auf einen geringen Rückstand concentrirt, darauf mittelst eines Glasstabes ein Ueberschuss von Magnesiamilch (hydra-

tische Magnesia in Wasser vgl. S. 17) eingerührt, das Gemisch in eine tubulirte Retorte von angemessenem räumlichem Inhalt übergegossen und aus dem Chlorcalcium- oder Chlorzinkbade abdestillirt, bis der Inhalt der Retorte ganz dickflüssig geworden.

Ermittelung flüchtiger Alkaloide im Allgemeinen,

2) In dem Destillate kann möglicher Weise ein flüchtiges Alkaloid (Coniin, Nicotin, Anilin) auch wohl Hyoscyamin enthalten sein. Man stellt zunächst dessen Geruch, Verhalten gegen Reagenspapiere und dessen Wirkung auf das Katzenauge fest. Ist es neutral oder reagirt es alkalisch, so wird es mit einer wässerigen Lösung von Oxalsäure angesäuert und auf dem Wasserbade bis auf einen geringen Rückstand abdunsten gelassen. Dieser letztere wird mit reinem starkem Weingeiste aufgenommen, wobei etwa vorhandenes oxalsaures Ammon (möglicher Weise auch oxalsaures Anilin) ungelöst zurückbleibt, und filtrirt. Schälchen und Filter werden mit etwas Weingeist nachgespült und das Filtrat in einem kleinen Becherglase abermals in gelinder Wärme abgedunstet. Der Rückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen, in ein passendes Glas eingespült und darin mit Aetznatronlösung in geringem Uebermaasse versetzt — ist ein flüchtiges Alkaloid vorhanden, so tritt sogleich, je nach der Art, dessen charakteristischer Geruch hervor. Schüttelt man das Gemisch mit reinem (weinölfreiem) Aether, so geht das freigemachte Alkaloid in den Aether über. Man trennt mit Hülfe eines kleinen, mit einem Hahn versehenen, kolbenförmigen Scheidetrichters oder mittels einer Pipette (Fig. 35, S. 177) den aufschwimmenden Aether von der untern wässerigen alkalischen Flüssigkeit, schüttelt diese noch einige Male mit Aether aus und überlässt endlich die vereinigten ätherischen Flüssigkeiten in einem kleinen Becherglase, welches man mit Fliesspapier bedeckt, an einem lauwarmen Orte der Verdunstung, oder man destillirt bei grösseren Mengen aus einem kleinen Destillirapparate mit Mitscherlich'schem Kühler (Fig. 17, S. 72) den Aether ab. Das Alkaloid bleibt in Gestalt öliger Tröpfchen oder Striemen zurück, welche sich bei Zugabe einiger Tropfen Wassers in letzterem lösen (Nicotin), oder aufschwimmen (Coniin) oder untersinken (Anilin) und demselben eine schwache alkalische Reaction ertheilen. Man säuert darauf mit wenig sehr stark verdünnter Salzsäure an, verwendet einen Theil dieser Flüssigkeit zunächst zu allgemeinen (Gerbsäure, Jodlösung, Kalium-Quecksilberjodidlösung) und hierauf zu speciellen Prüfungen (dreifach-gewässerte Schwefelsäure und chromsaures Kali für Anilin) und überlässt den übrigen Theil in dem Becherglase selbst der freiwilligen Verdunstung, indem man letzteres zu diesem Zwecke unter einer Glasglocke zwischen ungelöschtem Kalk hinstellt. Sobald alles trocken geworden, verbindet man das Glas mit feuchter Blase oder feuchtem Pergamentpapier und verwahrt oder übergiebt es als *Corpus delicti*, um zu weiteren physiologischen Versuchen zu dienen.

ebenso nicht flüchtiger Alkaloide.

3) Hat man jedoch in der vorbeschriebenen Weise in dem Destillate nichts von einem flüchtigen Alkaloid aufgefunden, so geht man zur Untersuchung der in der Retorte zurückgebliebenen Magnesiamischung über. Diese wird in der Retorte selbst, mit dem Halse nach oben, zu wiederholten Malen mit höchstrectificirtem Weingeiste siedend heiss ausgezogen, indem man nach jedesmaligem Aufkochen eine kurze Weile absetzen lässt und die überstehende Flüssigkeit noch heiss auf ein Filter giebt. Von dem gesammten Filtrate wird der Weingeist aus einem Kolben im Wasser-

bade abdestillirt. Auf den Rückstand im Kolben giebt man etwas Wasser, erhitzt bis zum Kochen und lässt dann durch 24 Stunden an einem kalten Orte ruhig stehen. Man giebt hierauf das Ganze auf ein Filter, spült Kolben und Filter noch mit etwas kaltem Wasser nach und stellt das wässerige Filtrat (α) behufs eventueller weiterer Prüfung bei Seite. In den Kolben wird von Neuem etwas Wasser gegeben, dieses durch einen Zusatz von Kleesäurelösung angesäuert, bis zum Sieden erhitzt und noch siedend heiss auf dasselbe Filter gegeben, das Abgeflossene auf das Filter zurückgegossen, dieses noch 1—2 Mal wiederholt und schliesslich das Filter mit heissem Wasser gut ausgesüsst. Das saure Filtrat wird auf dem Wasserbade eingeengt und dann wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die abgenommenen ätherischen Schichten werden in einem Becherglase, welches man mit weissem Fliesspapier bedeckt, an einem passenden Orte der Verdunstung überlassen und der Rückstand (β) nachträglich einer weitern Prüfung unterworfen, wenn sich solche als wünschenswerth herausstellt.

4) Die vom Aether getrennte saure Flüssigkeit kann Morphin, Strychnin, Brucin oder Veratrin enthalten. Man erforscht zunächst den Geschmack, darauf mit einzelnen Tropfen, welche man in kleine Uhrgläser vertheilt, das Verhalten gegen Lösungen von Gerbsäure, Jod-Jodkalium, Kalium-Quecksilberjodid, Pikrinsäure, Platin- und Goldchlorid, wovon man mittelst Glasstäbchen etwas damit in Berührung bringt, giebt dann Aetzkalilösung bis zur alkalischen Reaction hinzu und schüttelt. Morphin, wenn vorhanden, bleibt gelöst, Strychnin, Brucin, Veratrin, wenn das eine oder das andere vorhanden, werden ausgefällt.

a) Prüfung auf Morphin. Das alkalische Gemisch wird, wenn nöthig, nach einiger Zeit filtrirt, Kölbchen und Filter werden mit etwas Wasser, dem ein Tropfen Aetzkalilösung zugegeben worden, nachgespült, zu dem Filtrat von einer Lösung von kohlensaurem Ammon in hinreichender Menge, um alles freie Alkali in kohlensaures überzuführen, zugefügt und das Ganze auf dem Wasserbade eintrocknen gelassen; man kocht den Rückstand im Becherglase, worin die Abdunstung geschehen, mit höchst rectificirtem Weingeist aus und lässt die in ein kleines Becherglas abfiltrirte geistige Abkochung in letzterem verdunsten. Morphin, wenn vorhanden, bleibt zurück und kann mit etwas Wasser unter Zutröpfeln von sehr stark verdünnter Salzsäure aufgenommen werden. Ein kleiner Theil von dieser Lösung wird zu qualitativen Prüfungen mit molybdänsäurehaltiger conc. Schwefelsäure, Salpetersäure, Eisenchlorid- und Jodsäurelösung benutzt; der übrige Theil wird unter der Glasglocke über ungelöschtem Kalke (S. 209, Fig. 38) verdunsten gelassen und der Rückstand (wenn die Reactionen Morphin nachgewiesen, eine aus feinen nadelförmigen Kryställchen bestehende Masse) als *corpus delicti* aufbewahrt oder versiegelt dem chemischen Berichte beigegeben.

b) Prüfung des von der alkalischen Flüssigkeit nicht gelösten Niederschlages. Man süsst das Filter, durch welches die alkalische Flüssigkeit abfiltrirt worden und worin somit das Ungelöste zurückgeblieben, zunächst mit wenigem kaltem Wasser aus, stellt dieses Aussüsswasser bei Seite, und übergiesst nun das Filter mit wenigem heissem Wasser, wozu man vorgängig einige Tropfen offic. reiner Salzsäure zugegeben. Man giebt das saure Filtrat nochmals auf das Filter zurück,

schweift letzteres schliesslich mittelst der Spritzflasche mit etwas Wasser nach und überlässt endlich die Flüssigkeit unter der oben erwähnten Glasglocke über ungelöschtem Kalke der Verdunstung bis zur Trockene. Von diesem trockenen Rückstande bringt man nun mittelst eines Glasstäbchens etwas auf ein Uhrglas, tröpfelt reine (d. h. vollkommen salpetersäurefreie) conc. Schwefelsäure hinzu und rührt mit dem Stäbchen um — keine rothe Färbung zeigt die Abwesenheit von Veratrin. Man giebt mittelst eines Glasstäbchens zu dem farblosen Gemisch ein Minimum verdünnter Salpetersäure — abermals keine Färbung beweist die Abwesenheit von Brucin. Man streuet nun einige Stäubchen zerriebenen chromsauren Kalis (oder von dem Gemeng aus diesem und schwefelsaurem Kali) ein — bei Anwesenheit von Strychnin zeigt sich sofort die S. 219 beschriebene charakteristische Reaction.

Hatte jedoch durch salpetersäurefreie Schwefelsäure allein eine rothe Färbung stattgefunden, so weist solche auf Veratrin hin; eine Röthung, welche erst bei nachträglichem Hinzufügen eines Minimum Salpetersäure eintritt, weist auf Brucin hin. Als weitere Bestätigung dient für Veratrin die Reaction mit Salzsäure, für Brucin die Reaction mit Salpetersäure und Zinnchlorür oder unterschwefeligsaurem Natron.

5) Sind die vorbeschriebenen Prüfungen erfolglos geblieben, so erübrigt es noch, die unter 3 erwähnte wässerige Lösung (α) bezüglich der Wirkung auf das Katzenauge zu prüfen. Tritt nun hierbei eine die Pupille erweiternde Wirkung in unverkennbarer Weise hervor, so deutet dies auf die Anwesenheit von Atropin oder Hyoscyamin in der wässerigen Flüssigkeit hin. Man versetzt die Flüssigkeit mit einem Tröpfchen Salzsäure, lässt unter der Glasglocke über Aetzkalk eintrocknen, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf und prüft auf kleinen Uhrgläsern einzelne Tropfen davon mit Gerbsäure-, Jod-, Kalium-Quecksilberjodid-, Platinchlorid- und Goldchloridlösung, indem man mittelst Glasstäbchen etwas von dem Reagens mit den einzelnen Tropfen in Berührung bringt. — Hatte die Wirkung auf das Katzenauge keinen Erfolg gehabt, weist aber doch das eine und das andere von den genannten Reagentien auf die Anwesenheit eines Alkaloids hin, so könnte solches wohl Aconitin oder Colchicin sein, welche beide in Wasser nicht wenig löslich sind, daher auch dieser Rückstand und ebenso der Rückstand vom ätherischen Auszuge (β) nach diesen Richtungen zu prüfen.

Chloroform als Ausziehungsmittel giftiger Alkaloide.

In neuester Zeit sind von J. Nowack Versuche ausgeführt worden, welche die Ermittelung der Verwendbarkeit von Chloroform als Lösungs- und Abscheidungsmittel für giftige Pflanzenstoffe bei forensischen Untersuchungen bezweckten. Diese Versuche haben ergeben, dass durch Ausschütteln mit Chloroform der alkalisch gemachten Lösung entzogen werden: rasch und vollständig schon in der Kälte die Chinaalkaloide, ferner Strychnin, Coffein, Theobromin, Emetin, Atropin, Hyoscyamin, Aconitin, Veratrin, Physostigmin, Narkotin, Codein, Thebain, Nicotin und Coniin, etwas langsamer Brucin, Colchicin, Papaverin und erst in der Wärme Sabadillin, in geringer Menge Narcein. Pikrotoxin ging nur aus saurer Lösung in Chloroform über, Morphin und Solanin aber weder aus alkalischer, noch aus saurer. Weitere Ausschüttelungsversuche zeigten, dass alle jene Substanzen, welche aus der wässerigen alkalischen Flüssigkeit von Chloroform aufgenommen werden, demselben durch mehrstündiges Schütteln mit saurem Wasser wieder entzogen werden können, während die fremdartigen fettigen und sonstigen Beimengungen im Chloroform zurückbleiben. Auf Grundlage

dieser Erfahrungen wurde ein systematischer Gang zur Aufsuchung giftiger Pflanzenstoffe aufgestellt, dessen Brauchbarkeit durch weitere Versuche in der Weise erprobt wurde, dass gewogene Mengen verschiedener Gifte mit zweckmässig gewählten Leichentheilen vermengt und dann aufgesucht wurden. Die dabei gewonnenen Resultate zeigten, dass in vielen Fällen die ganze Menge des den Leichentheilen zugesetzten Giftes, in den meisten der grösste Theil desselben wiedergefunden wurde. Ausserdem war die Beschaffenheit der aus dem Chloroform wieder abgeschiedenen Substanzen in Bezug auf Reinheit von der Art, dass an denselben sofort die Identitätsreactionen vorgenommen werden konnten (vgl. Wiener academ. Anz. 1872, S. 126).

Anhang.

An die alkaloidischen Gifte sollen hier noch einige organische Stoffe angereiht werden, welche, zwar stickstofffrei und ohne jede alkalische Eigenschaft, in toxikologischer Beziehung jedoch den giftigsten unter den ersteren kaum nachstehen. Es sind: Cantharidin, Digitalin und Pikrotoxin.

Charakteristische Kennzeichen des Cantharidins.

§ 124. Cantharidin (Cantharidenkampfer, Cantharidinsäure) ist das äusserst scharfe, blasenziehende Princip der sogenannten spanischen Fliegen oder Canthariden (*Lytta vesicatoria*), welche im getrockneten Zustande $^1/_4$ bis $^1/_2$ Proc. davon enthalten. Im reinen Zustande erscheint es als kleine glänzende, farblose, glimmerartige Schüppchen, ist geruchlos, bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig; auf Platinblech behutsam erwärmt, schmilzt es zunächst und verflüchtigt sich dann in weissen Dämpfen, welche Augen, Nase und Schlund stark reizen und sich an kalten Körpern in weissen Nadeln theilweise wieder verdichten. In Schwefelkohlenstoff, ebenso in reinem Wasser ist Cantharidin fast unlöslich. dagegen löslich in säure- und alkalihaltigem Wasser. Chloroform und Aether entziehen es der sauren Lösung. Mit Alkalien, überhaupt mit basischen Oxyden, geht Cantharidin salzartige Verbindungen ein, daher auch die Bezeichnung als Säure. Von höchstrectificirtem Weingeiste wird es in der Kälte (15 ^{0} C.) nur in sehr geringer Menge ($\frac{1}{3333}$) aufgenommen, fast viermal mehr von Aether und gegen vierzigmal mehr ($\frac{1}{83}$) von Chloroform (Bluhm). Diese Lösungen können verdunstet werden, ohne dass nachweisbare Spuren von dem Cantharidin mit den Dämpfen fortgehen. Conc. Schwefelsäure nimmt es ohne Zersetzung auf, durch Wasserzusatz wird es zum Theile wieder abgeschieden. — In flüchtigen und fetten Oelen ist Cantharidin in reichlicherer Menge löslich, und besonders letztere Lösung zeigt auch bei sehr geringem Gehalte davon eine starke reizende und blasenziehende Wirkung auf die Haut. Diese Wirksamkeit ist überhaupt bis jetzt das charakteristischeste Kennzeichen für Cantharidin.

Behufs der Ausmittelung von Cantharidin in organischen Gemengen empfiehlt Dragendorff folgende Untersuchungsmethode:

Besteht das Prüfungsobject in Harn, Getränken, Speiseresten, Erbrochenem oder in Magen- und Darminhalt, so wird dasselbe, nachdem

Ermittelung von Cantharidin in organischen Gemengen nach Dragendorff

man es, falls es viel Wasser enthält, stark eingedunstet hat, mit Weingeist, wozu etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt worden, ausgekocht. Der filtrirte Auszug wird nach Zusatz von $^{1}/_{5}$ Volum Wasser der Destillation unterworfen und der wässerige Rückstand nach dem Erkalten wiederholt mit neuen Antheilen Chloroform geschüttelt. Die mittelst eines kleinen Scheidetrichters abgeschiedenen und vereinigten Chloroformauszüge werden mit Wasser gewaschen, um die Säure zu entfernen, und darauf das Chloroform aus dem Wasserbade abdestillirt. Das Cantharidin, wenn es vorhanden war, bleibt in mehr oder weniger reinem Zustande, d. h. entweder krystallisirt oder eingehüllt von fremden die Krystallisation verhindernden Substanzen, zurück. Es kann nun mit Leichtigkeit an seiner blasenziehenden Wirksamkeit erkannt werden. Man nimmt zu diesem Zwecke den zurückgebliebenen Rückstand in etwas heissem Mandelöl auf, lässt von dieser Lösung einen Antheil in ein Stückchen englischer Charpie einziehen und applicirt dieses mit Heftpflaster auf dem Oberarm oder besser auf der Brust.

Das beschriebene Verfahren ist jedoch nach Dragendorff nicht anwendbar, wenn es sich um die Auffindung von Cantharidin im Blute, im Hirn, in der Lunge, Leber und ähnlichen Organen handelt. Gewisse Proteinstoffe nämlich binden das Cantharidin so fest, dass es erst nach deren Zerstörung an Lösungsmittel abgegeben wird. Substanzen dieser Art werden daher mit Kalilösung (1 Theil Kalihydrat auf 12—15 Theile Wasser) so lange gekocht, unter zuweiligem Ersatze des verdampften Wassers, bis eine vollkommen gleichartige Flüssigkeit entstanden ist. Diese wird nach dem Erkalten mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt und dann sogleich mit etwa dem vierfachen Volum höchstrectificirten Weingeistes eine Zeit lang im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wird filtrirt, von dem Filtrate der Weingeist abdestillirt, und die zurückbleibende wässerige saure Flüssigkeit, wie im Vorhergehenden angegeben, mit Chloroform u. s. w. behandelt.

und nach Husemann.

Diese das Cantharidin betreffenden Untersuchungsmethoden von Dragendorff sind von A. Husemann einer vielseitigen eingehenden Prüfung unterworfen worden. Derselbe bestätigt, dass bei deren Anwendung der Nachweis des Cantharidins zu den sichersten auf dem Gebiete der forensischen Chemie gehört, empfiehlt jedoch in solchen Fällen, wo die das Cantharidin enthaltenden Chloroformauszüge gefärbt sind, also dasselbe nicht in reinem gut krystallisirtem Zustande zu hinterlassen versprechen, eine kleine Abänderung, welche darauf beruht, dass Cantharidin einer Chloroformlösung durch Schütteln mit verdünnter Kali- oder Natronflüssigkeit leicht und vollständig entzogen wird. Führt man nun aus dieser alkalischen Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure das Cantharidin aufs Neue in Chloroform über, so wird die jetzt erhaltene Lösung in der Regel farblos oder doch nur sehr schwach gefärbt erscheinen. Das Schütteln der sauren Mischung mit Chloroform muss jedoch anhaltend und zu wiederholten Malen mit neuen Portionen von Chloroform geschehen (vgl. Archiv d. Pharmac. B. 128, S. 220, ebenso Wittstein's, Vierteljahresschr. B. 17, S. 219 und Hager's pharmac. Centralh. 1868. S. 327).

Pikrotoxin.

§ 125. Pikrotoxin ist der giftige Bitterstoff der sogenannten Kokkelskörner (die Saamenkerne von *Menispermum Cocculus*); es erscheint im reinen Zustande in Gestalt lockerer Anhäufungen von weissen nadelförmigen Krystallen oder aus solchen bestehenden weissen Rinden oder Krusten, ist geruchlos und schmeckt äusserst bitter. Auf Platinblech

allmälig erhitzt, schmilzt es, giebt entzündliche Dämpfe aus und verbrennt mit leuchtender Flamme unter Zurücklassung von wenig Kohle, welche bei fortgesetztem Glühen endlich auch vollständig verschwindet. Wird etwas davon in einem schmalen Reagircylinder mit Natronkalk bis zum Glühen erhitzt, so liefert es keine ammoniakalischen Dämpfe (Abwesenheit von Stickstoff; die elementare Zusammensetzung entspricht den Verhältnissen $C^{20}H^{12}O^{8}$). — In einem trockenen Reagircylinder mit reiner conc. Schwefelsäure übergossen und geschüttelt, färbt sich Pikrotoxin gelb bis orange (beim Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser). Von dreifachgewässerter Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,65 bei 15° C.) wird es farblos gelöst, ein nachträglicher Zusatz eines Stäubchens chromsauren Kalis ruft ebenfalls keine besondere Färbung hervor. Ebenso negativ verhalten sich offic. reine Salpetersäure und Salzsäure, letztere auch beim Erwärmen bis zum Sieden. — Pikrotoxin ist in 150 Theilen kalten Wassers, reichlicher in heissem Wasser löslich, auch von Weingeist, Aether, Amylalkohol und Chloroform wird es sehr reichlich aufgenommen. Die wässerige Lösung ist neutral, schmeckt sehr bitter, wird durch Lösungen von Gerbsäure, Pikrinsäure, Jod, Kalium-Quecksilberjodid, Platin- und Goldchlorid nicht gefällt, weder vor noch bei nachträglichem Zutröpfeln von verdünnter Salzsäure. — Durch Säurezusatz wird die Löslichkeit des Pikrotoxins in Wasser nicht vermehrt, wohl aber durch Alkali. Einer sauren Lösung wird es durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether vollständig entzogen, ebenso auch durch Amylalkohol und Chloroform, nicht aber einer Lösung, welche durch einen Zusatz von Aetzkali- oder Aetznatronflüssigkeit alkalisch gemacht worden. — Aus Fehling'scher alkalischer Kupferlösung scheidet Pikrotoxin in der Wärme Kupferoxydul aus. — Eine sehr verdünnte Mischung von aufgelöstem rothem Blutlaugensalz und Eisenchloridflüssigkeit wird jedoch dadurch nicht gebläuet, auch Jodsäure nicht reducirt.

Charakteristische Kennzeichen.

Behufs Ermittelung von Pikrotoxin in bitteren Getränken (Bier, Likören u. dgl.) verfährt man folgendermaassen: Das Prüfungsobject wird, wenn sauer, nach vorgängigem Zusatze von Magnesiamilch, auf dem Wasserbade bis zur Consistenz eines Syrups concentrirt, der Rückstand darauf in einen Kolben gegeben und mit starkem Weingeist, unter zuweiligem Schütteln, längere Zeit digerirt, der Auszug dann auf ein Filter gegeben und der Rückstand im Filter einige Male mit Weingeist ausgesüsst. Das gesammte Filtrat wird mit etwas Wasser vermischt und der Weingeist abdestillirt. Der wässerige Rückstand wird durch ein vorher genässtes Filter filtrirt, das Filter nebst Inhalt wiederholt mit etwas Wasser ausgesüsst, bis das Abfliessende einen bittern Geschmack nicht mehr wahrnehmen lässt, die gewonnene klare Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und wiederholt mit neuen Portionen Aethers ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge werden abdestillirt, der Rückstand mit etwas Weingeist aufgenommen, die Lösung, wenn nöthig, filtrirt und in einem Becherglase in gelinder Wärme langsam verdunsten gelassen. Pikrotoxin, wenn vorhanden, bleibt büschelförmig krystallisirt zurück und kann nun weiteren speciellen Prüfungen unterworfen werden.

Ermittelung in Getränken und

Besteht das Prüfungsobject aus consistenten Stoffen, z. B. Speisebrei, Ausgebrochenem, so wird es zunächt durch etwas reine Phosphorsäure schwach angesäuert, dann mit stärkstem Weingeist wiederholt ausgezogen

breiigen Gemengen.

und mit dem geistigen Auszuge wie im Vorhergehenden verfahren, wobei es selbstverständlich einer nochmaligen Ansäuerung nicht bedarf.

Digitalin.

§ 126. Mit dem Namen **Digitalin** wird das bittere und wesentlich arzneilich wirksame (giftige) Princip des offic. Fingerhuts (*Digitalis purpurea*) bezeichnet. Weniger leicht als Pikrotoxin ist es vollkommen rein und in seinem Verhalten chemischen Agentien (Lösungsmitteln u. s. w.) gegenüber constant darzustellen, daher auch die Producte des Handels je nach dem zur Gewinnung und weiteren Reinigung befolgten Verfahren in dieser Hinsicht mehr oder weniger von einander abweichen. Man unterscheidet unter diesen wesentlich: in Wasser unlösliches oder **französisches** und in Wasser lösliches oder **deutsches Digitalin**. Dieses letztere stellt ein gelblichweisses amorphes Pulver dar, ist aber mehrentheils harzartig zusammengebacken, geruchlos, von bitterem Geschmacke, welcher aber zuweilen erst allmälig sich entwickelt und hauptsächlich hinten im Rachen auftritt. Wird eine Probe davon auf Platinblech langsam erwärmt und erhitzt, so erweicht es, bläht sich auf, verkohlt und verbrennt endlich bei fortgesetztem Glühen, obwohl schwierig, ohne Rückstand. — Auf einem Uhrglase oder in einem kleinsten Porcellantiegel mit wenig conc. Schwefelsäure übergossen und mittelst eines Glasstäbchens damit zerrührt, färbt es sich röthlich, dann dunkelröthlich braun; wird das Gefäss mit einer Glasplatte oder einem Uhrglase, worauf auf der nach unten zugekehrten convexen Seite ein Tröpfchen Brom abgesetzt worden, überdeckt, so nimmt die schwefelsaure Mischung sehr bald eine violette Färbung an, welche allmälig in weinroth übergeht. Wird, anstatt conc. Schwefelsäure, dreifach-gewässerte Schwefelsäure zu dem Versuche benutzt, so färbt sich die Mischung grün. — Offic. reine Salpetersäure mit Digitalin in Berührung färbt sich nicht; auch Chlorwasserstoffsäure löst es anfangs ohne besondere Färbung auf, und erst beim Eintauchen des Cylinders, worin der Versuch vorgenommen, in heisses Wasser färbt sich die Mischung gelblich, dann gelblich grün (je reiner jedoch das Digitalin, um so weniger tritt diese Reaction hervor, welche somit nicht dem reinen Digitalin anzugehören scheint) und wird trübe durch Abscheidung eines flockigen Niederschlags, welcher nach dem Verdünnen mit Wasser dunkelgrün erscheint. — In reinem Wasser ist deutsches Digitalin (aus den Laboratorien von **Merk** in Darmstadt und von **Marquardt** in Bonn stammend) zu einer etwas trüben Flüssigkeit löslich, welche neutral reagirt, sehr bitter schmeckt und beim Schütteln stark schäumt. Die klar filtrirte wässerige Lösung wird durch Gerbsäurelösung reichlich in weissen Flocken gefällt, Weingeist löst den Niederschlag leicht auf; dagegen bringen Lösungen von Pikrinsäure, Jod und Kalium-Quecksilberjodid darin keine Fällung hervor. Wird die klare wässerige Lösung mit offic. reiner Salzsäure schwach angesäuert, so entsteht nach kurzer Weile eine weisse Trübung und allmälig ein voluminöser Niederschlag, schneller beim Erwärmen durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser. Die nach längerer Zeit vom Niederschlag abfiltrirte und hierauf durch kohlensaures Natron stark alkalisch gemachte Flüssigkeit färbt sich beim Zusatze eines Tropfens Kupfervitriollösung bläulich und scheidet bei längerem Verweilen des Cylinders innerhalb heissen Wassers Kupferoxydul ab. — In Weingeist ist dasselbe Digitalin sehr löslich; dagegen nimmt weingeistfreier Aether nur wenig davon auf.

— Von Chloroform wird es mehrentheils nur unvollständig aufgenommen. (Ueber das Digitalin der Pharmakopöen, ebenso über das krystallisirbare Digitalin von Nattivelle vgl. d. Verf. Handb. der angew. pharmac. und techn. chemischen Analyse 1871, S. 149 u. ff., ganz besonders aber die ausführliche Arbeit: Ueber die Bestandtheile des rothen Fingerhuts v. H. Ludwig in Archiv der Pharmacie, 1870. Bd. 92, 93 und 94).

Ermittelung des Digitalins in organischen Gemengen.

Der Nachweis von Digitalin in organischen Gemengen ist mit nicht geringen Schwierigkeiten verbunden, was theils in der leichten Veränderlichkeit desselben, theils in dem Mangel an wahrhaft ausgezeichneten chemischen Reactionen begründet ist, und beschränkt sich fast allein auf den negativen Erfolg anderweitiger Prüfungen und auf physiologische Versuche an Thieren (vgl. Zeitsch. für anal. Chemie von Fresenius, B. 3, S. 254; ferner Wittstein's Vierteljahresschr., B. 16, S. 62 und Dragendorff's und Brandt's neueste Arbeit über denselben Gegenstand in: Untersuchungen aus dem pharmac. Instit. in Dorpat, 1871. Heft 1. S. 25 u. ff.). Homolle hat übrigens für die Abscheidung von Digitalin aus organischen Gemengen folgendes Verfahren empfohlen. Man trennt zunächst den flüssigen Theil des Gemenges durch Coliren von dem festen, trocknet den letztern und zieht den zerriebenen Rückstand 2—3 Mal mit Weingeist aus. Der zuerst erwähnte flüssige Theil des Gemenges wird mit Chloroform wiederholt ausgeschüttelt, das wiederabgesonderte Chloroform abdestillirt und der Rückstand ebenfalls mit Weingeist aufgenommen. Beide weingeistigen Flüssigkeiten werden vereinigt, mit frisch gefälltem, noch feuchtem Bleioxydhydrat digerirt, letzteres wieder abfiltrirt, das Filtrat mit Thierkohle entfärbt, zur Syrupsdicke verdunstet und mit Chloroform anhaltend geschüttelt. Das abgesonderte Chloroform wird abdestillirt, der Rückstand mit Weingeist von 50° C. behandelt, um eine kleine Beimengung fremder Substanz zu entfernen, die gewonnene Lösung abgedunstet und mit dem nunmehrigen Rückstande die angemessenen chemischen und physiologischen Prüfungen vorgenommen *).

*) Vgl. den ausführlichen forensisch-ärztlichen und forensisch-chemischen Bericht von A. Tardieu und S. Roussin, die von dem Dr. Conty de la Pommerais begangene criminelle Vergiftung der Frau de Pauw durch Digitalin betreffend, in Ann. d'Hygiène publique etc. 1864. T. XXII. p. 80 und die von Dragendorff dagegen erhobenen Einwände a. a. O. S. 34.

Mutterkorn.

§ 127. Schliesslich sei hier noch das sogenannte Mutterkorn (*Secale cornutum*), ein Mittelzustand der *Claviceps purpurea Tulasne*, erwähnt, welcher in feuchten Jahren in übermässiger Menge in den Fruchtähren des Roggens auftritt und, wenn nicht vor dem Mahlen entfernt, in das Mehl und das daraus erzeugte Brot übergeht und bei einigermaassen reichlichem Vorhandensein (1 Proc. und darüber) beiden gesundheitsschädliche Eigenschaften ertheilt. Es kann daher an den gerichtlichen Chemiker auch die Frage herantreten, ob in einem nach dieser Richtung hin verdächtigen Mehl oder Brot Mutterkorn in solcher schädlichen überreichlichen Menge vorhanden sei oder nicht. Die Entscheidung hierüber ist nicht immer leicht, da das eigentliche wirksame Princip des Mutterkorns *) in reiner Form noch unbekannt ist, somit auch von einer Abscheidung desselben behufs näherer Prüfung nicht die Rede sein kann. Man kann zur Zeit behufs Beantwortung der obigen Frage nur an die Constatirung gewisser Verhältnisse sich halten, welche zwar nicht einzeln, aber doch in der Gesammtheit wohl geeignet sind, die Gegenwart einer

schädlichen Quantitat von Mutterkorn im Mehle zu erweisen. Diese Verhältnisse sind:

Verhältnisse, welche die Anwesenheit von Mutterkorn bekunden.

a) der charakteristische Geruch nach Heringslake, welchen mutterkornhaltiges Mehl ausgiebt, wenn es mit offic. Aetzkalilauge angerührt wird und von einem Gehalte des Mutterkorns an Trimethylamin **), welches durch Alkali frei gemacht worden und dem im freien Zustande dieser Geruch eigenthümlich ist, herrührt (Walz, Wittstein). Man giebt etwa 20—25 C. C. offic. Kalilauge in einen weiten Reagircylinder, trägt unter Schütteln von dem fraglichen Mehle ein bis zur Bildung eines dicken Breies und senkt den Cylinder eine kurze Weile in heisses Wasser — mutterkornfreies Mehl lässt hierbei einen schwachen süsslichen laugeartigen, aber nichts von dem vorerwähnten Heringsgeruche wahrnehmen. Wohl aber tritt letzterer sehr deutlich hervor, wenn in dem Mehle Mutterkorn in übermässiger schädlicher Menge (mehrere Proc.) vorhanden. Wenn aber die erstere negative Erscheinung für Reinheit des Mehls nach der angegebenen Richtung hin spricht, so doch nicht umgekehrt, da noch manche andere Verhältnisse (vgl. unter **) das Auftreten von Trimethylamin veranlassen können.

b) die eigenthümliche rothbraune Farbe, welche mutterkornhaltiges Roggenmehl darbietet, wenn es in einem weissen Porcellanschälchen mit reinem Wasser zu einem Breie angerührt wird (Elsner), während reines Roggenmehl unter gleichen Verhältnissen einen reinweissen Brei giebt.

c) das Verhalten des im Mutterkorn enthaltenen violetten Farbenstoffs gegen eine verdünnte alkalische Flüssigkeit vor und nach dem Zusatze von Säure (Lancau). Eine Probe von dem fraglichen Mehle, vom verdächtigen vorhergetrockneten, dann gepulverten und gesiebten Brote wird in einer flachen Porcellanschaale zunächst mit einer verdünnten wässerigen Lösung von Aetzkali (1 Kalihydrat auf 200 Wasser) mittelst eines Glasstabes zu einem dicken Brei angerührt, darauf nach Verlauf einiger Minuten verdünnte Salpetersäure bis zum schwachen Vorherrschen zugetröpfelt und dann von Neuem alkalisches Wasser hinzugegeben — ist das Mehl, wovon die Probe entnommen, überreich an Mutterkorn, so wird es durch das Alkali dunkelfarbiger, geht durch die Säure in Rosenroth über und nimmt durch den zweiten Alkalizusatz die frühere Farbe wieder an.

d) die Unlöslichkeit desselben Farbstoffes in starkem Weingeiste und dessen Löslichkeit in schwefelsäurehaltigem Weingeiste mit rother Farbe (Jacoby). Von dem fraglichen Mehle werden 10 Gramme 2—3 Mal mit 30 Grammen höchst rectificirten Weingeistes heiss ausgezogen und der Weingeist jedesmal durch Leinwand abgepresst. Die also gereinigte Masse wird hierauf in einen weiten Reagircylinder gegeben, mit 10 Grammen Weingeist übergossen, das Ganze stark geschüttelt, absetzen gelassen, darauf der nun farblos erscheinenden Flüssigkeit 10—20 Tropfen offic. verdünnte reine Schwefelsäure zugefügt, das Gemisch von Neuem tüchtig geschüttelt und wiederum absetzen gelassen. Die aufschwimmende Flüssigkeit erscheint nach wie vor farblos, höchstens blassgelb, wenn das Mehl rein war. Bei Anwesenheit von Mutterkorn dagegen ist sie, je nach der Menge, mehr oder minder intensiv roth gefärbt. Durch vergleichende Versuche mit je 10 Grammen verschiedener künstlicher Gemische aus reinem Mehl und Mutterkornpulver lässt sich ziemlich genau die Menge des beigemengt gewesenen Mutterkornes ermitteln. Noch $^1/_4$ Proc. Mutterkorn

lässt sich so im Mehle erkennen (vgl. Zeitschr. f. anal. Chem., B. 3, S. 508 u. ff.).

*) W. T. Wenzell, welcher das Mutterkorn speciell in Betreff der Isolirung darin enthaltener wirksamer Stoffe untersuchte, hat allerdings als Resultate seiner Untersuchung die Auffindung von zwei alkaloidischen Substanzen bezeichnet, denen er die Namen Ergotin (von der französischen Benennung des Mutterkorns, *Ergot*, abgeleitet) und Ekbolin (von dem griechischen Worte ἐκβάλλειν, in Bezug auf die Wirkung des Mutterkorns auf die Gebärmutter, abgeleitet) gab (vgl. Wittstein's Vierteljahresschr. B. 14, S. 18 u. ff.), doch stellten sich bei näherer Prüfung die veröffentlichten Mittheilungen als zur Feststellung der Eigenthümlichkeit der erwähnten Körper ungenügend heraus. Spätere Versuche von Manassewitz nach derselben Richtung hin bestätigten zwar die Existenz des Ergotins, wovon derselbe 2,513 Gramm aus 8 Pfd. Mutterkorn gewann und für dessen elementare Zusammensetzung er die empirische Formel: $C^{50}H^{26}NO^{3}$ aufstellte, doch gelang es ihm nicht, das Ekbolin darzustellen. J. C. Hermann, welcher in neuester Zeit weitere Versuche über denselben Gegenstand unternommen, glaubt jedoch aus den gewonnenen Resultaten auch die Existenz des Ekbolin folgern zu können (vgl. Pharmac. Centralh. 1868, S. 225 und 1871, S. 315). Wenzell charakterisirt seine beiden Alkaloide folgendermaassen: es sind beide amorphe, braune, schwach bitter schmeckende, alkalisch reagirende Substanzen, in Wasser und Weingeist löslich, nicht in Aether und Chloroform, Säuren neutralisirend und damit nur amorphe Salze erzeugend, gegen für Alkaloide gemeinsame Reagentien ein ähnliches Verhalten darbietend. (Ergotin und Ekbolin.)

Mit dem Ergotin Wenzell's dürfen übrigens nicht die mit gleichem Namen belegten Präparate von Wiggers und von Bonjean verwechselt werden. Beide sind extractartige Substanzen, welche arzneilich benutzt werden. Zur Darstellung von Wiggers's Ergotin kocht man das gepulverte und vorgängig durch Digestion mit Aether von Fett und Wachs befreiete Mutterkorn mit Weingeist aus, entfernt den Weingeist durch Destillation und behandelt den Rückstand mit Wasser, wobei das Präparat als rothbraune, scharf und bitter schmeckende, in Wasser und Aether unlösliche, in Weingeist lösliche Masse zurückbleibt (vgl. Ann. d. Pharm. B. 1, S. 171). — Das Ergotin von Bonjean wird durch Ausziehen des wässerigen Mutterkornextracts mit Weingeist und Verdunsten der weingeistigen Lösung erhalten. Es ist ein braunrothes Extract von stechend bitterm Geschmack, einem dem gebratenen Fleische ähnlichen Geruche, in Wasser und Weingeist löslich. Das *Extractum Secalis cornuti* der Pharmaeop. German. 1872, welchem als Synonym auch der Name *Ergotinum* beigegeben ist, stimmt sehr nahe mit diesem letzteren Präparate überein.

**) Ueber Trimethylamin, ein in Pflanzen- und Thierkörpern sehr verbreitetes flüssiges und flüchtiges Alkaloid, vgl. in Betreff dessen künstlicher Erzeugung und Gewinnung, ebenso der chemischen Verhältnisse Chem. Apothekerb. 1867, S. 354 und Handb. der angew. pharm. und techn. chem. Analyse. 1871, S. 333. — Ueber das Verhalten dieses Alkaloids gegen den gesunden Organismus liegen Versuche von E. Buchheim, von Kussmaul und von Guibert vor, welche mit einander darin übereinstimmen, dass der fragliche Körper zu den weniger activen gehört und namentlich nicht als Träger der Giftigkeit mancher denselben enthaltender Substanzen (Mutterkorn, Fliegenschwamm, giftige Würste u. a.) anzusehen ist (vgl. die Pflanzenstoffe in chem., physiolog., pharmakolog. und toxikolog. Hinsicht von Aug. u. Theod. Husemann. 1871, S. 101 u. ff.). (Trimethylamin.)

IX. Berauschende geistige und anästhesirende ätherische Gifte.

Zu den Körpern dieser Art, welche unter Umständen Gegenstand chemischer Nachforschung sein können, sind wesentlich zu rechnen: Weingeist oder Weinalkohol (auch kurzweg Alkohol genannt), Wein- oder Aethyläther (gewöhnlich auch kurzweg Aether genannt), Amylen, Chlorform, Chloralhydrat, Aran'scher Aether und das einen Gemengtheil des letztern bildende einfach-gechlorte Chloräthyl (auch Chloräthyliden genannt), endlich die holländische Flüssigkeit (Chloräthylen oder Aethylenchlorid).

1. Weingeist.

Reiner Weingeist.

§ 128. Der Weingeist in reinstem, vollkommen wasserleerem Zustande ($C^4H^6O^2 = 46$) ist eine klare farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem geistigem Geruche, sehr leicht entzündlich und entzündet mit wenig leuchtender Flamme verbrennend, siedet bei 78,5° C. und zeigt bei 15° C. ein specif. Gewicht = 0,794. Ist mit reinem Wasser in allen Verhältnissen mischbar zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit, welche blaues und rothes Lackmuspapier unverändert lässt. Auch mit einer concentrirten klaren Lösung von reinem Chlorcalcium ist reiner Weingeist vollkommen mischbar. Wird etwas davon in einem flachen Porcellan- oder Glasschälchen der freien Luft ausgesetzt, so verdunstet es schnell ohne Rückstand. — In solchem Zustande findet sich aber der Weingeist im Verkehre nur ausnahmsweise vor, mehrentheils ist derselbe mehr oder weniger wasserhaltig, was sich zunächst aus dem höheren specifischen Gewichte ergiebt. Man unterscheidet in dieser Beziehung:

Verschiedene Arten wasserhaltigen Weingeistes.

absoluten Weingeist des Handels mit einem Wassergehalt von 1 bis 2 Gew. proc. (spec. Gew. = 0,795 bis 0,800 bei 15° C.);

alkoholisirten Weingeist mit 6—7 Gew. proc. Wasser (spec. Gew. = 0,810 bis 0,813);

höchstrectificirten Weingeist mit 13 bis 14 Gew. proc. Wasser (spec. Gew. = 0,830 bis 0,834);

rectificirten Weingeist mit 39 bis 40 Gew. proc. Wasser (spec. Gew. = 0,890 bis 0,894).

Ausserdem findet sich auch im Handel sogenannter 80grädiger roher Kartoffelsprit (80° Tralles bei $12^3/_4$° R., entsprechend einem spec. Gew. = 0,8631 bei gleicher Temperatur und einem Wassergehalt = 26,4 Gew. proc.) und 90grädiger rectificirter Kartoffelsprit (90° Tralles entsprechend einem spec. Gew. = 0,8332 bei $12^3/_4$° R. und einem Wassergehalt = $14^1/_4$ Gew. proc.). Beide Producte werden wesentlich zu technischen Zwecken, so zum Brennen, zum Auflösen von Harz- und Farbstoffen, benutzt und sind wegen des Gehalts an Fuselöl zur Bereitung von Likören, Essenzen u. dgl. unmittelbar nicht gut anzuwenden. Solcher Fuselgehalt wird erkannt entweder durch den Geruch, wenn man ein wenig von dem

fraglichen Weingeist zwischen den Handflächen verreibt, oder wenn man etwas davon in einem Becherglase mit einem gleichen Volum destillirten Wassers mischt und auf dem Wasserbade den Weingeist verdunsten lässt — das rückständige Wasser erscheint bei Vorhandensein von Fuselöl mehr oder weniger weisslich trüb, lässt wohl auch ein irisirendes Häutchen auf der Oberfläche wahrnehmen, röthet auch mehrentheils Lackmuspapier. Vermischt man schliesslich dieses Wasser mit einem gleichen Volum oder mehr klaren Schwefelwasserstoffwassers, so darf übrigens keinerlei Trübung eintreten, welche gegenfalls auf einen Metallgehalt des betreffenden Sprits hinweisen würde.

Feststellung des Weingeistgehalts.

Den relativen Gehalt eines verdünnten Weingeistes an wirklichem Weingeiste ermittelt man am kürzesten aus dessen spec. Gewicht bei einer bestimmten Temperatur, welches man mit Anwendung des Aräometers für leichte Flüssigkeiten feststellt (vgl. Chem. Apothekerb. 1867, S. 236 u. ff.), vorausgesetzt, dass die betreffende weingeistige Flüssigkeit keine erhebliche Quantität irgend einer nicht verdunstbaren Substanz enthalte. Ist letzteres aber der Fall, was sich leicht daraus ergiebt, dass die fragliche weingeistige Flüssigkeit beim Abdunsten auf dem Wasserbade (Fig. 40) einen syrupigen oder auch festen Rückstand hinterlässt, so muss eine angemessene abgewogene Menge von dem Prüfungsobjecte der Destillation unterworfen werden. Das Destillat wird gewogen, hierauf aräometrisch geprüft und der hierdurch sich ergebende Weingeistgehalt auf die ganze zum Versuche verwandte Menge von der weingeistigen Flüssigkeit berechnet; ist die Menge des Destillats zu gering, um die Benutzung eines Aräometers zu gestatten, so muss die Bestimmung des spec. Gewichts durch Wägung in einem Piknometer geschehen (vgl. a. a. O. S. 44 u. ff.).



Fig. 40.

Die Destillation geschieht aus dem Wasserbade oder Chlorcalciumbade mit Anwendung eines grössern (vgl. Fig. 16, S. 70), oder kleinern (vgl. Fig. 17, S. 72), im gegenwärtigen Falle jedoch mit Benutzung eines Rohres b mit kürzerem vertikalem Schenkel) Mitscherlich'schen Destillirapparats und Kühlers. Wenn die Quantität des zu destillirenden Objects nur wenig beträgt, so reicht wohl auch ein ähnlicher Apparat hin, wie durch Fig. 2, S. 13 dargestellt ist, jedenfalls muss aber in solchem Falle dafür Sorge getragen werden, den vorgängig tarirten Recipienten durch Umgeben mit eiskaltem Wasser wohl abzukühlen, und darauf zu achten, dass das Dampfabführungsrohr während der ganzen Dauer der Destillation oberhalb des flüssigen Inhalts des Recipienten ausmünde, es sei denn, dass man sich eines mit einer Sicherheitsröhre versehenen Destillirapparats (vgl. S. 45, Fig. 9) bediene. — Ist der Weingeistgehalt der zu prüfenden Flüssigkeit event. nur gering (nicht über 10 Proc. und darunter) und enthält diese letztere ausser Weingeist und Wasser noch andere Substanzen in Auflösung (z. B. Bier, Wein, Liköre, Essenzen) oder auch mechanisch eingemengt (z. B. Confituren, Speisebrei, Magencontente), so ist eine wiederholte Destillation nothwendig. Die erste Destillation geschieht nach vorgängiger Ansäuerung des fraglichen Objects mit reiner officin. Phosphorsäure, die zweite, nachdem man das erstere Destillat mit einem gleichen Volum einer Lösung von reinem kohlensaurem Kali in gleichviel Wasser vermischt hat. Durch den ersteren Zusatz wird etwa vorhandenes

Ammoniak gebunden, durch den zweiten werden die flüchtigen Säuren zurückgehalten und gleichzeitig wird ein concentrirteres Destillat erzielt.

§ 129. Die Anwesenheit von Weingeist in einem in vorbeschriebener Weise gewonnenen Destillate ergiebt sich zunächst durch den eigenthümlichen Geruch und Geschmack desselben (doch können beide durch einen Gehalt an ätherischem Oele, welches weder von der Säure noch von Alkali fixirt wird, mehr oder weniger verlarvt sein), ferner durch die Entzündlichkeit, wenn etwas davon in ein etwas erwärmtes Porcellanschälchen gegossen und mit einem brennenden Spahn berührt wird (wässeriger Weingeist brennt mit wenig leuchtender bläulicher nicht russender Flamme), endlich aus nachstehenden chemischen Verhältnissen:

Charakteristische Eigenthümlichkeiten des Weingeistes.

a) vollkommene Mischbarkeit mit Wasser und ebenso mit einer klar filtrirten Lösung von reinem Chlorcalcium in gleichviel Wasser;

b) Ueberführung in Aldehyd (Acetoxylhydrür = $C^4H^3O^2, H$) und theilweis auch in Essigsäure (Acetoxylsäure = $C^4H^3O^2, O$) durch zweckmässige Behandlung einer Probe mit einer schwefelsauren Chromsäurelösung (1 krystallisirte Chromsäure, 2 dreifach-gewässerte Schwefelsäure und 2 Wasser).

Man giebt in einen Reagircylinder etwa 0,1 Gramm von dem fraglichen Destillate, darauf 1 C. C. destillirtes Wasser, fügt 1—2 Tropfen von der erwähnten Lösung hinzu und senkt den Cylinder in heisses Wasser — bei Vorhandensein von Weingeist geht die gelbe Farbe des Gemisches in eine grüne über und es wird, unter weiterem Zutröpfeln von der Chromsäurelösung, der eigenthümlich ätherartige erstickende Geruch nach Aldehyd wahrnehmbar, auch färbt sich ein innerhalb der Mündung des Cylinders gehaltener Streifen blauen Lackmuspapiers röthlich. — Oder man giebt etwas von dem Destillate und ebensoviel Wasser in einen kleinen Destillirkolben (vgl. Fig. 1 u. 9), verschliesst das Kölbchen mit einem durchbohrten Kautschukstöpsel, welcher mit einer Trichterröhre und einem Dampfabführungsrohre versehen ist, so dass die erstere etwas in die Flüssigkeit taucht, das letztere aber in einer kleinen Vorlage, worin ein wenig Wasser vorgeschlagen, unterhalb des Wassers ausmündet. Die kleine Vorlage selbst wird in zweckmässiger Weise mit kaltem Wasser umgeben. Die Erwärmung des Destillirkölbchens geschieht nicht auf dem Drahtnetze, sondern am zweckmässigsten im Wasserbade (vgl. Fig. 9, S. 45), nachdem man zuvor durch die Trichterröhre etwas von der Chromsäurelösung zugegeben hat. Mit diesem Zugeben wird während des Fortgangs der Destillation fortgefahren, bis die bei Anwesenheit von Weingeist sehr bald eingetretene schöne grasgrüne Färbung des Kolbeninhalts dauernd in gelbgrün nüancirt. Sobald dieser Zeitpunct eingetreten, ist die Destillation beendigt, und man unterwirft nun den Inhalt der Vorlage einzelnen Prüfungen zunächst durch den Geruch und mit blauem Lackmuspapier, sodann mit

Aetzkali- oder Aetznatronlösung: man giebt etwas von der Flüssigkeit in einen Reagircylinder, fügt 1—2 Tropfen Aetzlauge hinzu (so dass eine starke alkalische Reaction eintritt), senkt den Cylinder in heisses Wasser und lässt eine Weile darin verharren — bei Anwesenheit von Aldehyd wird die Mischung trübe, färbt sich dunkelgelb und es scheidet sich nach einiger Zeit eine rothbraune harzartige Masse aus;

ammoniakalische Höllensteinlösung: man giebt etwas von der Flüssigkeit in einen schmalen Reagircylinder, fügt einen Tropfen ammoniakalischer Höllensteinlösung hinzu und verfährt dann weiter wie im Vorhergehenden — bei Anwesenheit von Aldehyd wird metallisches Silber abgeschieden, welches die Wandung des Gefässes metallischglänzend überzieht;

Manganhyperoxyd: man giebt zu dem in der kleinen Vorlage zurückgebliebenen Reste von der Flüssigkeit oder einem Theile derselben etwas reines Manganhyperoxyd, verschliesst das Kölbchen mit einem Kork und setzt es

unter zuweiligem Umschütteln an einem warmen Orte durch 24 Stunden bei Seite. Man fügt hierauf aufgelöstes kohlensaures Natron bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu, erwärmt, filtrirt, lässt das Filtrat vollständig eintrocknen, mischt den trocken Rückstand oder, wenn dieser nicht ganz unbeträchtlich, einen kleinen Antheil desselben mit dem Volum nach gleichviel arseniger Säure, giebt das Gemisch in ein kleines Reductionskölbchen (vgl. Fig. 24, S. 85) und erhitzt es über der Weingeistlampe — unter Aufsublimirung von metallischem Arsen entsteht Kakodyloxyd, das durch seinen höchst penetranten unangenehmen Geruch auch bei kleinster Menge charakterisirt ist. — Wenn nach dieser Probe, zu deren Ausführung, wie gesagt, die kleinste Menge essigsauren Alkalis hinreicht, noch von dem Salzrückstande etwas verblieben, so kann damit noch eine weitere Probe zur Erkennung der Essigsäure vorgenommen werden. Man giebt das trockene Salz in einen Reagircylinder, übergiesst es mit etwas von einer unmittelbar bereiteten Mischung aus gleichviel höchstrectificirtem Weingeist und concentrirter Schwefelsäure und senkt den Cylinder in heisses Wasser — sofort wird der charakteristische Geruch nach Essigäther wahrnehmbar.

c) Ueberführung in Weinschwefelsäure oder Aethylschwefelsäure ($HO, C^4H^5O\,2SO^3$), darauf in Aether oder Aethyloxyd ($C^4H^5O = AeO$). Man giebt etwas von dem concentrirten zweiten Destillate in ein Destillirkölbchen (vgl. Fig. 2, S. 13) verbindet dieses mittelst eines dreischenkeligen Dampfabführungsrohrs mit einer etwas weiten kleinen Vorlage mit flachem Boden, worin eine etwa 1 Linie dicke Schicht reiner conc. Schwefelsäure enthalten ist, und zwar so, dass der vertikale Schenkel des Dampfabführungsrohrs etwas oberhalb der Säureschicht ausmündet, und erwärmt den Kolben im Wasserbade eine Zeit lang bis zur Temperatur des siedenden Wassers, die kleine Vorlage von Zeit zu Zeit umschüttelnd, jedoch mit der Vorsicht, dass das Rohr nicht in die saure Flüssigkeit tauche. Nachdem etwa die Hälfte von dem Inhalt des Kolbens überdestillirt ist, nimmt man die Vorlage hinweg, verkorkt dieselbe, erwärmt den Inhalt durch Eintauchen in siedendes Wasser und stellt dann durch 24 Stunden bei Seite. Nach Verlauf dieser Zeit wird die Mischung mit Wasser verdünnt, mit Wasser zu einer Milch zerrührter kohlensaurer Baryt bis zur Abstumpfung aller freien Säure hinzugegeben, sodann filtrirt, der Rückstand im Filter mit Wasser ausgesüsst, das Filtrat mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kali ausgefällt, abermals abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene abgedunstet. Der trockene Rückstand wird in einen Reagircylinder gegeben, mit nahehin gleichviel dreifach-gewässerter Schwefelsäure übergossen und erwärmt — sofort wird der charakteristische Geruch nach Aether wahrnehmbar.

d) Ueberführung in Jodoform (C^2HJ^3). Man verdünnt einige Tropfen von dem Destillate in einem Reagircylinder mit nahehin 1 C. C. Wasser, giebt einige Tropfen von einer gesättigten Lösung von Jod in Jodkaliumlösung (1 Jodkalium auf 5 bis 6 Wasser) hinzu, tröpfelt darauf verdünnte Aetzkalilösung ein bis die braune Jodfarbe fast verschwunden, senkt den Cylinder eine kurze Weile in heisses Wasser und lässt dann die Mischung ruhig erkalten — bei Anwesenheit von Weingeist sammelt sich nach kürzerer oder längerer Zeit ein blassgelber, aus mikroskopischen Kryställchen bestehender Niederschlag am Boden, welche unter dem Mikroskop betrachtet als sechsseitige Tafeln oder sechsstrahlige Sterne erscheinen (vgl. A. Lieben in Ann. d. Ch. u. Pharm. Supplementb. VII. S. 218 u. 377).

Prüfung von Harn auf Weingeistgehalt.

Diese Reaction auf Weingeist ist eine sehr empfindliche, daher deren Ausbleiben wohl mit Sicherheit auf die Abwesenheit des letztern schliessen lässt. Das Eintreten der Reaction ist aber keineswegs in gleicher Weise beweisend für die Anwesenheit von Weingeist, da dieselbe noch manchen andern flüchtigen (z. B. Aceton, Aldehyd, Amylen, zusammengesetzten Aethern) und nicht flüchtigen Substanzen (welche letztern aber hier nicht in Betracht kommen) zukommt. Ausserdem hat auch Lieben (a. a. O. S. 236) durch eine Reihe von Untersuchungen festgestellt, dass Harn eine Substanz enthält, die sich bei der Destillation mit den Wasserdämpfen verflüchtigt und bei der Prüfung des Destillats mit Jod und Kali Jodoform liefert*).

*) Nachstehende Versuche scheinen übrigens dafür zu sprechen, dass durch die oben beschriebene successive Behandlung eines fraglichen Harns mit Phosphorsäure und kohlensaurem Kali diese Substanz fixirt werde, obiges Verfahren daher auch zur Feststellung der Abwesenheit von Weingeist im Harn benutzt werden kann.

1) Von Harn, welcher ohne vorangegangenem Genuss von geistigen Getränken entleert und gesammelt worden war, wurden 250 C. C. der Destillation unterworfen, davon nahehin der zehnte Theil abdestillirt und das Destillat mit Jod und Kali geprüft — es fand alsbald eine schwarzbraune Ausscheidung (Jodstickstoff) statt, welche jedoch beim Einsenken des Cylinders in heisses Wasser bald verschwand. Nach mehreren Stunden hatte sich eine geringe Menge eines blassgelben Absatzes am Boden des Cylinders gesammelt; die überstehende Flüssigkeit wurde behutsam abgegossen, der Bodensatz auf eine Glasplatte gegeben und unter dem Mikroskop bei 300facher Vergrösserung betrachtet — die charakteristische Form des Jodoforms war nicht zu verkennen.

2) 250 C. C. von demselben Harn wurden mit reiner Phosphorsäure stark angesäuert, darauf nahehin 25 C. C. davon abdestillirt; diese wurden mit dem gleichen Volum einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali versetzt, hiervon wieder 25 C. C. abdestillirt und dieses zweite Destillat der Jodoformprobe unterworfen — weder sogleich noch auch nach 24 Stunden war eine Reaction wahrzunehmen.

3) Abermals 250 C. C. von demselben Harn wurde mit 1 C. C. höchst rectificirtem Weingeiste vermischt, die Mischung zunächst, wie im Vorhergehenden, mit Phosphorsäure destillirt, darauf mit kohlensaurem Kali cohobirt und dieses zweite Destillat mit Jod und Kali geprüft — die Reaction trat nach sehr kurzer Zeit ein.

Die Destillationen wurden unter Benutzung eines Mitscherlich'schen Apparats ausgeführt, der Kolben selbst über der Weingeistlampe innerhalb des Drahtkorbes erhitzt.

2. Aether.

Charakteristische Eigenthümlichkeiten des Weinäthers.

§ 130. Weinäther, oder Aether kurzweg, ist eine klare, farblose, sehr leichte, sehr flüchtige und sehr leicht entzündliche Flüssigkeit (entzündet sich schon bei Annäherung, und vor der Berührung, eines brennenden Spans und brennt mit leuchtender gelblicher nicht russender Flamme), von eigenthümlichem, durchdringend ätherischem Geruche; mit dem gleichen Volum reiner conc. Schwefelsäure zu einer homogenen farblosen Flüssigkeit mischbar, woraus auch nach längerer Zeit Wasserzusatz einen Theil des Aethers wieder abscheidet. Rauchende Schwefelsäure verhält sich ähnlich. Mit Wasser ist Aether nur in sehr beschränktem Maasse mischbar, noch weniger mit einer concentrirten Chlorcalciumlösung. Wasser- und weingeistfreier Aether ($C^4H^5O = 37$) zeigt bei 0^0 ein spec. Gewicht $= 0{,}736$, bei $+ 15^0$ C. $= 0{,}720$, siedet schon bei $+ 34^0$ C. (bei 745^{mm} Barometerstand), bedarf zur Lösung das 12fache Gewicht Wasser (bei $+ 15^0$ C.). Diese Lösung giebt, bei vollkommener Abwesenheit von Weingeist, mit Jod und Kali kein Jodoform. — Der Aether des Handels ist stets mehr oder weniger wasser- und weingeisthaltig, weicht daher in Betreff der letzteren Verhältnisse (spec. Gewicht, Siedpunkt, Ver-

halten zu Wasser, Jod und Kali) mehr oder weniger vom reinen Aether ab. Am charakteristischesten ist in allen Fällen der Geruch.

Ermittelung in Gemengen.

Handelt es sich darum, aus einem Gemenge irgend welcher Art, dessen Geruch die Anwesenheit von Aether vermuthen lässt, diesen, wenn vorhanden, in reinerer Form abzuscheiden, so kann man zu diesem Zwecke nahehin in derselben Weise verfahren, wie bei Abscheidung von Weingeist unter ähnlichen Verhältnissen. Das Gemeng wird also ebenfalls zunächst mit einem Zusatze von Phosphorsäure aus dem Wasserbade destillirt und das gewonnene Destillat nach Zusatz eines gleichen Volums einer klaren Lösung von reinem kohlensaurem Kali in gleichviel Wasser rectificirt; bei beiden Destillationen wird jedoch die Temperatur des Wasserbades bis auf höchstens 45° C. gesteigert und ganz besonders für sehr gute Abkühlung der Dämpfe Sorge getragen. Es wird auf diese Weise möglich sein, ein Destillat zu erhalten, welches, wofern das Prüfungsobject wirklich Aether enthielt, dessen charakteristischen Geruch unverkennbar wahrnehmen lässt und, wenn der Betrag nicht allzu gering, beim Vermischen mit einer concentrirten Chlorcalciumlösung in einem schmalen Cylinderglase solchen abscheidet.

3. Amylen.

Amylen.

§ 131. Mit dem einfachen Namen Amylen (auch Valeren und Pentylen = $C^{10}H^{10}$ = 70) wird das flüchtigste Product von der Einwirkung von Chlorzink auf gereinigtes Kartoffelfuselöl (Amylalkokol $C^{10}H^{12}O^{2}$ = 88) bezeichnet, welches zuerst von Dr. Snow als Anästheticum anstatt Chloroform empfohlen wurde, in dieser Beziehung aber letzterem sehr bald wieder gewichen ist, und mit Recht, denn die Gewinnung eines reinen stets gleichen Amylens ist mit grosser Schwierigkeit verbunden; mehrentheils enthält es wechselnde Mengen von Amylhydrür ($C^{10}H^{11}$, H) eingemengt. — Es ist eine klare, farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht angenehmem Geruche, in Beziehung auf Flüchtigkeit und Entzündlichkeit dem Aether wenig nachstehend, aber specifisch leichter. Das specif. Gewicht darf nicht 0.7 bei + 12° C. erreichen, der Siedpunkt 46° C. nicht übersteigen. Die gleichzeitig mit dem Amylen entstehenden polymeren Producte (Di-, Tri- und Tetramylen) unterscheiden sich zunächst durch einen weit höheren Siedpunkt. Mit Wasser ist Amylen nicht mischbar, ertheilt demselben auch keine saure Reaction. Auf Wasser getröpfelt und entzündet, verbrennt es mit gelblicher russender Flamme; das rückständige Wasser darf, mit Höllensteinlösung geprüft, keinen Salzsäuregehalt erkennen lassen, was auf eine Beimengung von Chloräthyd oder einer andern ähnlichen Verbindung hinweisen würde. Mit einem gleichen Volum reiner conc. Schwefelsäure liefert Amylen ein trübes Gemisch, woraus letzteres allmälig zum grösten Theile auf der Oberfläche farblos sich abscheidet, während die untere Säureschicht gelblich gefärbt erscheint. Rauchende Schwefelsäure unter steter Abkühlung, durch Eintauchen des Cylinders in kaltes Wasser, veranlasst eine dunkel rothbraune Färbung der Säureschicht.

4. Chloroform.

Charakteristische Eigenthümlichkeiten reinen Chloroforms.

§ 132. **Chloroform** (C^2HCl^3) oder **zweifach-gechlortes Methylchlorür** ($C^2 \frac{H}{Cl^2}$, Cl) ist eine klare farblose schwere Flüssigkeit (spec. Gewicht = 1,525 bei 0°; 1,492—1,496 bei + 15° C.).

Ein Gehalt an Aether, Weingeist, Chloräthyl oder einem von dessen niedern Chlorsubstituten, ebenso an holländischer Flüssigkeit würde das spec. Gewicht erniedrigen, ein Gehalt an Zweifach-Chlorkohlenstoff, drei- und vierfach gechlortem Chloräthyl dagegen dasselbe erhöhen.

Der Geruch ist eigenthümlich, durchdringend, süsslich-ätherisch, nicht unangenehm. Im Wasserbade mit eingesenktem Thermometer der Destillation unterworfen, beginnt es zwischen 61 und 62° C. zu sieden und diese Temperatur bleibt während der ganzen Dauer der Destillation constant.

Wenn bei Vornahme des Versuches das Sieden bei einer niedrigern Temperatur eintritt, so deutet dies auf einen Gehalt entweder an Chloräthyl (S. P. + 11°) oder Aether (S. P. = 34°) oder Amylen (S. P. 36—40°). Eine im Verlaufe der Destillation allmälig eintretende Steigerung der Temperatur über 62° C. könnte von einem Gehalt entweder an Weingeist (S. P. 78—79° C.) oder Zweifach-Chlorkohlenstoff (S. P. 77—78° C.) oder holländischer Flüssigkeit (S. P. 83—85° C.) oder einem Chlorungsproducte des Chloräthyls (S. P. 64—146° C.) herrühren.

Durch Berührung mit einem flammenden Körper wird Chloroform nicht entzündet; wird jedoch ein damit getränkter Baumwollendocht einer brennenden Kerze genähert, so entzündet es sich, giebt dabei stechende Salzsäuredämpfe aus und eine russende gelbe Flamme, welche an den Rändern eine grübe Färbung zeigt. — Mit einem gleichen Volum oder auch mehr reiner conc. Schwefelsäure in einem Reagircylinder zusammengebracht und geschüttelt, wird es von der Säure nicht aufgenommen, sondern sondert sich bei ruhigem Stehen des Gemisches oberhalb der Säure farblos wieder ab, und auch die untere Säureschicht erscheint ungefärbt (Abwesenheit von Amylen und Amylalcohol). — Mit reinem Wasser geschüttelt, sammelt es sich in der Ruhe am Boden in Gestalt kleiner oder grösserer klarer Tropfen (bei Anwesenheit von Weingeist in dem betreffenden Chloroform erscheinen diese letztere mehr oder weniger milchigt trübe) wieder an, das darüber stehende Wasser darf blaues Lackmuspapier nicht verändern und durch Höllensteinlösung keine Trübung erfahren (Abwesenheit von freiem Chlor und von Salzsäure), hält aber eine kleine Menge von dem Chloroform in Auflösung, besitzt in Folge dessen einen eigenthümlichen süsslichen Geschmack und bietet gewisse, das Chloroform unter diesen Verhältnissen charakterisirende Reactionen dar, so gegen

Verhalten der wässerigen Lösung zu Reagentien.

Natriumamalgam: man giebt einige C. C. von dem Wasser in einen weiten Reagircylinder, fügt 1—2 Tropfen verdünnte reine Schwefelsäure hinzu und darauf ein linsengrosses Stückchen Natriumamalgam (nahehin $^1/_{50}$ Natrium enthaltend vgl. S. 199), schüttelt bis das Quecksilber regenerirt ist und die Gasentwickelung aufgehört, und giesst dann die Flüssigkeit in einen andern Cylinder, worin bereits ein Tropfen Höllensteinlösung gegeben worden, von dem Quecksilber ab — sofort wird Chlorsilber abgeschieden,

alkalische Kupferoxydlösung: man giebt in einen Reagircylinder zunächst 1—2 Tropfen Weinsäurelösung (1 : 8), darauf 1 Tropfen Kupfervitriollösung (1 : 4), ferner verdünnte Aetzkalilösung bis zur stark alkalischen Reaction, endlich einige C. C. von dem Chloroformwasser, schüttelt und senkt den Cylinder in heisses Wasser — nach kurzer Zeit entsteht eine röthlich gelbe Trübung durch Ausscheidung von Kupferoxydul.

Hofmann'sche Reactionen auf Chloroform.

Noch eine Reaction, welche für Chloroform sehr charakteristisch ist, mit der wässerigen Lösung desselben wegen allzu geringen Gehalts aber doch kein genügendes Resultat giebt, besteht in folgendem: man giebt in einen Reagircylinder ein wenig von der offic. Eisenchlorürlösung *(Ferrum chloratum solutum Ph.)*, darauf eine Messerspitze Chlorammonium, sodann Aetzkalilösung (am besten von einer weingeistigen) in einigem Ueberschusse, endlich einige Tropfen Chloroform, schüttelt, senkt den Cylinder in kochendes Wasser, lässt einige Minuten darin verharren, verdünnt dann mit etwas Wasser und giebt unter Umschütteln offic. reine Salzsäure bis zum Vorwalten hinzu — die saure Mischung erscheint blaugrün gefärbt und allmälig sammelt sich Berlinerblau am Boden.

Diese Reaction beruht darauf, dass zunächst durch Wechselwirkung zwischen Chloroform und Ammoniak neben Chlorwasserstoff auch Cyanwasserstoff entsteht (nämlich: $C^2HCl^3 + NH^3 = 3\,HCl + C^2N, H$) und letzterer mit Kali und Eisenoxydul zu Wasser und Kaliumeisencyanür sich umsetzt (nämlich: $2\,KO + FeO + 3\,C^2NH = 3\,HO + 2\,KCy, FeCy$), welches auf die beim Zusatze von Salzsäure entstehende Eisenlösung reagirend Berlinerblau erzeugt. — Diese Umwandlung von Chloroform und Ammoniak in Blausäure wurde zuerst von Cloëz beobachtet und ist, von A. W. Hofmann in vorstehender Weise ausgeführt, als Reaction auf Chloroform empfohlen worden (vgl. Chem. Centralbl. 1868. S. 146).

Wird bei Ausführung der vorstehenden Reaction anstatt Ammoniaks oder eines Ammoniumsalzes ein primäres Monamin (d. h. Ammoniak worin ein Molecül Wasserstoff durch ein Molecül eines einatomigen Alkoholradicals oder Hydrocarbyls substituirt ist, z. B. Phenylamin oder Anilin: $N\begin{matrix}H^2\\C^{12}H^5\end{matrix}$) oder ein Salz desselben benutzt, so entsteht anstatt Cyanwasserstoff ein durch einen höchst widerlichen penetranten Geruch zunächst ausgezeichneter Körper, welcher mit der Cyanverbindung des betreffenden Hydrocarbyls zwar isomer, aber nicht identisch ist, ein sogenanntes Isonitril oder Isocyanäther *). Der Versuch selbst wird folgendermaassen ausgeführt: Man giebt zu einer angemessenen Menge von der auf Chloroform zu prüfenden Flüssigkeit von einer Mischung aus Anilin (jedes andere primäre Monamin leistet dieselben Dienste) und weingeistiger Aetzkalilösung und senkt den Cylinder in heisses Wasser — bei Vorhandensein von Chloroform tritt sehr bald heftige Reaction ein unter Bildung von Isobenzonitril **), welches, dampfförmig entweichend, durch seinen höchst charakteristischen penetranten widerlichen Geruch sich kund giebt. Diese Reaction ist so empfindlich, dass sich Chloroform in 5000 bis 6000 Theilen Weingeist gelöst noch mit Sicherheit erkennen lässt (vgl. A. W. Hofmann in Ber. der deutschen chem. Gesellsch. 1870. S. 769).

Bromoform und Jodoform verhalten sich unter ähnlichen Verhältnissen dem Chloroform vollkommen gleich; auch beobachtet man, wie leicht vorauszusehen, ganz dieselbe Erscheinung mit sämmtlichen, bei Einwirkung von Alkali, Chloroform, Bromoform und Jodoform liefernden Körpern, so z. B. wenn eine Auflösung von Chloral oder Chloralhydrat in Anilin mit weingeistiger Kalilösung versetzt wird. Dagegen findet mit dem in manchen Beziehungen dem Chloro-

form so nahe stehenden Einfachgechlortem - Chloräthyl ($C^4{}^{H^4}_{Cl}$, Cl), auch Chloräthyliden genannt (vgl. § 136), nichts dergleichen statt.

(Isonitrile.) *) Die Isonitrile oder Isocyanäthere unterscheiden sich von ihren Isomeren, den echten Nitrilen oder Cyanäthern, welche zunächst durch Behandlung der Ammonsalze, der Alkoholsäuren mit wasserleerer Phosphorsäure, ebenso durch Destillation der betreffenden Aetherschwefelsäuren mit Cyankalium entstehen (vgl. Chem. Apothekerb. 1867, S. 244), in mehren Beziehungen, so durch einen eigenthümlichen penetranten Geruch, einen niedrigeren Siedepunct, endlich durch die Fähigkeit, mit Säureanhydriden neutrale Verbindungen einzugehen (daher auch der denselben von A. Gautier beigelegte Gattungsnamen Carbylamine), welche mit Wasser in Wechselwirkung gebracht, constant in Ameisensäure und ein wechselndes Monamin sich spalten, während die echten Nitrite durch Hydratation constant in Ammoniak und eine wechselnde Säure sich umwandeln. So liefert Isoacetonitril (Isomethylcyanür oder Methylcarbylamin = $N{}^{C^2}_{C^2H^3}$) unter solchen Verhältnissen — durch Assimiliation von 3 HO — Ameisensäure und Methylamin, während echtes Acetonitril (NH^4O, $C^4H^3O^3$ minus 4 HO) oder Methylcyanür (C^2H^3, C^2N) durch Wasseraufnahme in Essigsäure und Ammoniak sich umsetzt (vgl. a. a. O.). Isopropionitril (Isocyanäthyl oder Aethylcarbylamin = $N{}^{C^2}_{C^4H^5}$) liefert Ameisensäure und Aethylamin; echtes Propionitril (NH^4O, $C^6H^5O^3$ minus 4 HO) oder Aethylcyanür (C^4H^5, C^2N) dagegen liefert Propionsäure und Ammoniak. Am auffallendsten ist aber, wie schon erwähnt, der eigenthümliche Geruch dieser Isonitrile oder Carbylamine und es gründet sich eben hierauf der von A. W. Hofmann, welchem ausgezeichneten Forscher wir wesentlich die Kenntniss dieser Verbindungen verdanken, ausgegangene Vorschlag, das Auftreten solchen Geruchs unter den oben angedeuteten Verhältnissen als Erkennungszeichen von vorhandenem Chloroform zu benutzen (vgl. Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. a. a. O.).

**) Das echte Benzonitril (NH^4O, $C^{14}H^5O^3$ minus 4 HO) oder Phenylcyanür ($C^{12}H^5$, C^2N) geht durch Aufnahme von 3 HO in Benzoësäure und Ammoniak über; das obige Isobenzonitril (Phenylcarbylamin = $N{}^{C^2}_{C^{12}H^5}$) liefert Ameisensäure und Phenylamin oder Anilin (nämlich: $N{}^{C^2}_{C^{12}H^5} + 3\,HO = C^2HO^3 + N{}^{H^2}_{C^{12}H^5}$) und dessen Entstehung aus Chloroform und Anilin unter obigen Verhältnissen lässt sich somit durch nachstehende Gleichung veranschaulichen:

$$C^2HCl^3 + N{}^{H^2}_{C^{12}H^5} = 3\,HCl + N{}^{C^2}_{C^{12}H^5}.$$

Umsetzung des Chloroforms durch Kali.

§ 133. Eine wässerige Lösung von Aetzkali wirkt selbst in der Wärme nur sehr langsam zersetzend auf Chloroform ein; wird aber letzteres in eine weingeistige Lösung von Aetzkali (1 Theil Kalihydrat auf 3—4 alkoholisirten Weingeist) eingetragen und die Mischung hingestellt, so tritt nach einiger Zeit eine Salzausscheidung ein, indem Chloroform und Kaliumoxyd unter solchen Verhältnissen in ameisensaures Kali und Chlorkalium sich umsetzen (nämlich: $C^2HCl^3 + 4\,KO = KO\,O^2HO^3 + 3\,KCl$). Wird die weingeistige Kalilösung sehr concentrirt angewandt, so tritt die Reaction nach dem Eintröpfeln des Chloroforms zuweilen sehr rasch ein und zwar unter Selbsterwärmung und Entwickelung von Kohlenoxydgas, wobei die Flüssigkeit sich auch mehr oder weniger bräunlich färbt. — Eine ähnliche Umwandelung erleidet Chloroform, wenn es in wässeriger, also in sehr verdünnter Lösung mit einem grossen Uebermaasse von einer concentrirten wässerigen Lösung von kohlensaurem Kali erwärmt wird, nicht aber beim Erwärmen mit Magnesiamilch.

Prüfung des Chloroforms auf Weingeistgehalt.

Wässerige Kalilösung und Jod geben mit Chloroform kein Jodoform, wofern es frei von Weingeist ist. Dies ist aber mit dem im Handel vorkommenden Präparate nicht immer der Fall, doch kann der Gehalt daran nur wenig (höchstens $\frac{1}{100}$, wodurch dessen arzneiliche Anwendung übrigens nicht im geringsten beeinträchtigt wird, vielmehr trägt solcher geringer Weingeistgehalt zur Erhaltung der Neutralität des Präparats wesentlich bei) bedeutend sein, wenn derselbe sich nicht schon durch die Verminderung des spec. Gewichts (unter 1,490 bei + 15° C.), was allerdings durch gleichzeitige Anwesenheit von Zweifach-Chlorkohlenstoff ausgeglichen sein kann, und ebenso durch das Getrübtwerden beim Schütteln mit Wasser verrathen soll. Immerhin kann aber auch erforderlichen Falls obige Prüfungsmethode zur Constatirung solcher Beimengung benutzt werden. Man giebt zu diesem Behufe in einen Probircylinder 1—2 C. C. (1½—3 Gramme) von dem fraglichen Chloroform, fügt dazu 5—10 C. C. (5—10 Gramme) Wasser, erwärmt bis auf 30—40° C., durch Eintauchen des Cylinders in warmes Wasser, und schüttelt einige Minuten kräftig untereinander, so dass das Gemisch für einige Augenblicke einer weissen Emulsion ähnlich ist. Man giesst hierauf durch ein gut mit Wasser benässtes Filter, lässt in einen Reagircylinder abfliessen, senkt den Cylinder eine kurze Weile in warmes Wasser und versetzt das lauwarme wasserhelle Filtrat zuerst mit jodhaltiger Jodkaliumlösung (vgl. S. 249) bis zur braunen Färbung, dann vorsichtig, zuletzt in längern Pausen tropfenweise mit verdünnter Kalihydratlösung (1 Theil offic. Aetzkalilauge und 2 Theile Wasser) bis fast zur Entfärbung und stellt schliesslich den Cylinder durch 12 bis 24 Stunden bei Seite. Bei Anwesenheit von Weingeist ist im Verlaufe dieser Zeit Jodoform entstanden, welches in Gestalt gelblicher mikroskopischer Kryställchen am Boden sich angesammelt. Man giesst die überstehende Flüssigkeit behutsam ab und bringt, behufs deutlicherer Anschauung durch die Lupe oder das Mikroskop, einen Tropfen von dem Bodensatze auf eine Glasplatte (vgl. Hager in Pharm. Centralh. 1870, S. 155).

Ermittelung von Chloroform in Gemengen

§ 134. Behufs der Ausmittelung von Chloroform in Gemengen, deren Geruch die Anwesenheit desselben vermuthen lässt, kann je nach Beschaffenheit des Gemenges in verschiedener Weise verfahren werden.

a) Das Gemeng ist eine Flüssigkeit und dessen Betrag verhältnissmässig gering: man prüft zunächst mit blauem und mit rothem Lackmuspapier, ob die Flüssigkeit sauer, alkalisch oder neutral reagirt, und versetzt dieselbe in beiden letztern Fällen mit offic. reiner Phosphorsäure bis zur deutlich sauren Reaction; ist aber die letztere bereits in deutlich wahrnehmbarem Grade vorhanden, so kann der Zusatz von Phosphorsäure unterlassen werden. Die saure Flüssigkeit wird in einem passenden Destillirkolben, welcher mit einer als Sicherheitsrohr dienenden Trichterröhre versehen ist (vgl. Fig. 9, S. 45), gegeben und bei mässiger Erwärmung ein aliquoter Theil davon abdestillirt, wobei man Sorge trägt, die Vorlage sehr gut abzukühlen. In diese letztere wird auch von Anfang an ein wenig Wasser gegeben und dieselbe so hoch gestellt, dass das Dampfabführungsrohr in das Wasser taucht. Anstatt eines Setzkölbchens als Vorlage kann man auch einen in Wasser tauchenden weiten Reagircylinder (vgl. Fig. 8, S. 31) benutzen, dessen Abkühlung sich noch bequemer bewerkstelligen lässt, worin aber ebenfalls ein wenig Wasser, innerhalb dessen das Rohr ausmündet (daher in keinem Falle die Anwendung der Trichterröhre zu unterlassen), vorgeschlagen ist. Das Destillat wird nun zunächst auf etwaigen Salzsäuregehalt geprüft, indem man zu diesem Zwecke etwas weniges davon in einen kleinen Reagircylinder giebt, worin vorgängig ein Tropfen Höllensteinlösung und ein Tropfen officineller reiner Salpetersäure gegeben worden. Tritt eine Reaction nicht ein, so werden mit einzelnen Antheilen von dem Destillate die oben (S. 252) beschriebenen Prüfungen mit Natriumamalgam und mit alkalischer Kupferoxydlösung

unmittelbar vorgenommen. Hat sich aber das Destillat als salzsäurehaltig erwiesen, so wird es in ein ähnlich beschicktes Destillirkölbchen zurückgegeben, etwas Magnesiamilch (gebrannte Magnesia mit Wasser zu einer dünnen Milch zerrührt) hinzugefügt und die Destillation in derselben Weise wiederholt. Mit dem nun salzsäurefreien Destillate werden die erwähnten Prüfungen ausgeführt. Wünscht man, falls die Chlorsilberprobe affirmativ ausgefallen, auch die Berlinerblauprobe oder die Hofmann'sche Isonitrilprobe (vgl. S. 253) vorzunehmen, so ist es zweckmässig, in dem kleinen Recipienten etwas stärksten Weingeist, anstatt Wassers, vorzuschlagen.

b) Ist die Quantität des Prüfungsobjects beträchtlicher und letzteres mehr oder weniger consistent, z. B. Blut, Organentheile u. dgl., so giebt man dasselbe in einen grössern Destillirkolben mit kurzem Halse, verdünnt, wenn nöthig, mit etwas Wasser, sucht durch behutsames starkes Schütteln so viel wie möglich eine Vertheilung zu bewirken, giebt, wenn erforderlich, etwas Phosphorsäure hinzu und verbindet den Kolben mit einem Mitscherlich'schen Kühlapparate (vgl. Fig. 16, S. 70). Die Destillation geschieht aus dem Chlorcalciumbade; in den Recipienten wird ebenfalls ein wenig Wasser (oder stärkster Weingeist) gegeben und das Abflussrohr darin eintauchen gelassen. Mit dem Destillate wird behufs näherer Prüfung wie im Vorhergehenden verfahren.

(Zweifach-Chlorkohlenstoff.)

§ 135. Der S. 252 erwähnte Zweifach-Chlorkohlenstoff (CCl^2) oder richtiger Dreifachgechlortes-Methylchlorür (C^2Cl^3, Cl) ist von englischen Aerzten unter den Namen Chlorcarbon und Vierfach-Chlorkohlenstoff (C^2Cl^4) ebenfalls als anästhesirendes Mittel empfohlen und benutzt worden. Es ist eine farblose schwere Flüssigkeit von campherartigem ätherisch-gewürzhaftem Geruche, für sich nicht entzündlich, bei 78° C. siedend, in Wasser schnell untersinkend (spec. Gewicht = 1,56 bis 1,59 bei + 12° C.; 1,63 bei 0° C), damit nicht mischbar, demselben auch bei vollkommener Reinheit keine saure Reaction ertheilend, was jedoch allmälig eintritt, wenn es damit in Berührung dem Lichte längere Zeit ausgesetzt ist. — Dieser Zweifach-Chlorkohlenstoff entsteht unter anderem auch aus dem Chloroform durch Einwirkung von Chlor unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen und kann auch umgekehrt durch Natriumamalgam und ebenso durch nascirenden Wasserstoff in Chloroform zurückgeführt werden.

(Gechlortes Methylchlorür.)

Als weiterer Concurrent des Chloroforms und ebenfalls von einem englischen Arzte (Dr. Richardson) empfohlen, ist auch das Einfachgechlorte Methylchlorür ($C^2 {H^2 \atop Cl}, Cl$) aufgetreten, hat jedoch bei anderweitiger ärztlicher Prüfung (Dr. Nussbaum) die vermeintlichen Vorzüge nicht bekundet (vgl. Buchner's n. Repert. B. 17; S. 102 u. ff.). Es ist, wie aus obiger Formel hervorgeht, das erste Chlorungsproduct des Chlormethyls oder Methylchlorürs (C^2H^3, Cl) und wird durch weitere Einwirkung von Chlor zunächst in das zweite Chlorungsproduct, welches eben das Chloroform ist, übergeführt; es kann daher auch letzteres durch nascirenden Wasserstoff in jenes zurückgeführt werden (Geuther).

Das Einfachgechlorte-Chlormethyl ist, wenn echt, eine klare farblose Flüssigkeit von angenehmem ätherischem, dem des Chloroforms ziemlich ähnlichem Geruche, lässt sich entzünden und brennt mit gelber grünlich gesäumter Flamme, siedet constant bei + 30,5° C., das spec. Gewicht ist bei + 15° C. sehr nahe 1,35. Mit Wasser geschüttelt wird nur ein sehr geringer Theil aufgenommen; das nach einiger Ruhe aufschwimmende Wasser darf Lackmuspapier nicht röthen und

durch Höllensteinlösung keine Trübung erfahren, was auf freie Salzsäure hinweisen würde. — Das im Handel unter obigem Namen oder auch unter dem Namen Methylenbichlorid (von der Constitutionsformel C^2H^2, Cl^2 ausgehend) vorkommende Präparat entspricht sehr selten den vorstehenden Anforderungen, dessen Siedepunct ist mehrentheils ein steigender, dasselbe folglich ein schwankendes Gemenge verschiedener Producte (vgl. H. Trommsdorff im N. Jahrb. d. Pharm. B. 30, S. 148).

5. Chloralhydrat.

Chloralhydrat.

§ 136. Zum Chloroform in naher Beziehung steht das Chloralhydrat (*Chloralum hydratum crystallisatum* Ph. Germ. 1872), insofern es unter dem Einflusse von wässerigen fixen Alkalien, ebenso auch von Magnesiamilch in der Wärme, so leicht in Chloroform und Ameisensäure sich umsetzt: auch ist es in neuerer Zeit auf Grund solcher Umsetzung und unter der Annahme, dass diese auch im thierischen Organismus vor sich gehe, als inneres anästhesirendes und hypnotisches Mittel vielfach geprüft und empfohlen worden (vgl. Das Chloralhydrat, ein neues *hypnoticum* und *anaestheticum* und dessen Anwendung in der Medicin von Dr. O. Liebreich, 3. Aufl. 1871), doch erfordert dessen Anwendung nach dieser Richtung hin nicht minder als die des Chloroforms grosse Vorsicht. In der That sind auch bereits Fälle von Chloralhydratvergiftung constatirt worden (vgl. Wiggers's Jahresb. 1869, S. 484).

Chemische Verhältnisse.

Die elementare Zusammensetzung des Chloralhydrats unterscheidet sich von der des Chloroforms zunächst durch einen Sauerstoffgehalt, sie entspricht den Verhältnissen $C^4HCl^3O^2, 2HO$; seinem chemischen Verhalten nach kann das Chloral selbst als Aldehyd oder Acetoxylhydrür ($C^4H^3O^2, H$) aufgefasst werden, dessen 3 Molecüle typischen Wasserstoffs durch 3 Molecüle Chlor substituirt sind, somit als Trichloracetoxylhydrür = $C^4Cl^3O^2, H$ und in noch weiterer Folge, wenn Acetoxyl als Methyl-Carboxyl (C^2H^3, C^2O^2) aufgefasst wird, als Trichlormethyl-carboxylhydrür = (C^2Cl^3, C^2O^2) H. Für diese nahe Beziehung des Chlorals und seines Hydrats zum Aldehyd sprechen mehrere analoge Reactionen. Es geht, wie Aldehyd und dessen Homologe, mit zweifach-schwefeligsaurem Natron eine krystallisirbare Verbindung ein; giebt mit Ammoniak eine Verbindung, welche Silberoxyd reducirt, und Schwefelwasserstoff gegenüber gleich dem Aldehydammoniak sich verhält; veranlasst beim Erhitzen mit Blausäure und Salzsäure die Bildung einer der Milchsäure analogen Säure (vgl. Staedler in Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 106, S. 253); wird in wässeriger Lösung durch nascirenden Wasserstoff in Aldehyd und Chlorwasserstoff übergeführt (Rieckher, J. Personne) u. s. w.

Charakteristische Kennzeichen.

Reines Chloralhydrat erscheint als ein schneeweisses krümeliges krystallinisches Pulver oder auch als feine nadelförmige oder auch grössere rhombische Krystalle; besitzt einen eigenthümlichen ätherischen, an Anderthalb-Chlorkohlenstoff (oder Fünffach-gechlortes Aethylchlorür = C^4Cl^5, Cl) erinnernden Geruch und bitterlichscharfen Geschmack. Im Platinlöffel über der Weingeistlampe erwärmt, schmilzt es und verdampft ohne Rückstand; die Dämpfe entzünden sich nicht, wenn sie mit der Weingeistflamme in Berührung kommen (nächster Unterschied vom Chloralalkoholat*), welches entzündliche Dämpfe ausgiebt). In einem kleinen Destillirkölbchen im Wasserbade erwärmt, schmilzt es schon unterhalb 60° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, welche zwischen 96 und 98° C. siedet, überdestillirt und in dem kältern Recipienten wiederum zu krystallinischem Chloralhydrat erstarrt. — In einem trockenen Reagircylinder mit reiner conc. Schwefel-

säure übergossen und geschüttelt, spaltet sich Chloralhydrat in Wasser, welches an die Säure übergeht, und in Chloral, welches in Tröpfchen sich ausscheidet und die Säure trübt. Letztere bleibt aber ungefärbt (weiterer Unterschied vom Chloralalkoholat, welches unter gleichen Verhältnissen eine Bräunung der Säure veranlasst). — Wird etwas Chloralhydrat in einem Reagircylinder mit offic. reiner Salpetersäure übergossen und der Cylinder in heisses Wasser getaucht, so wird auch nach längerer Zeit eine Einwirkung nicht wahrgenommen (fernerer Unterschied vom Chloralalkoholat, worauf Salpetersäure unter ähnlichen Verhältnissen bald sehr heftig reagirt, was sich durch Auftreten gelber salpetriger Dämpfe kund giebt, auch wenn das Alkoholat nur in geringer Menge in dem Hydrate enthalten ist).

Verhalten zu Lösungsmitteln und Reagentien.

In kaltem Wasser ist Chloralhydrat rasch und reichlich (1 : 1) löslich unter Temperaturerniedrigung; auch von Aether und Weingeist wird es in der Kälte, von Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther aber erst in der Wärme aufgenommen. Die in dem Verhältnisse von 1 : 2 bereitete wässerige Lösung darf blaues Papier nicht röthen, wenn dieses mittelst eines Glasstabes damit betupft wird; wird zu etwas von dieser Lösung zunächst ein Tropfen reiner Salpetersäure und darauf ein Tropfen Höllensteinlösung gegeben, so darf keine Trübung eintreten, ebenso auch nicht, wenn nachträglich Salmiakgeist hinzugetröpfelt wird. Wird aber die ammoniakalische Mischung gelind erwärmt, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, so tritt alsbald eine grauschwarze Trübung ein und unter Gasentwickelung findet Ausscheidung von Chlorsilber und metallischem Silber statt, welches letztere zum Theil die Wandungen des Glases überkleidet. — Aetzkalilauge in die wässerige Lösung des Chloralhydrats getröpfelt veranlasst sehr bald, besonders beim Erwärmen in der eben erwähnten Art, ein Zerfallen des Chloralhydrats in Ameisensäure, welche an das Alkali übergeht, und Chloroform, welches zunächst eine milchigte Trübung bewirkt und allmälig in öläbnlichen Tröpfchen am Boden sich ansammelt (neben dieser Umsetzung findet gleichzeitig noch eine andere statt, nämlich in Chloroform und Carboxyl = C^2O^2, welches letztere als gasförmiges Kohlenoxyd auftretend ein momentanes Aufschäumen veranlasst). Eine Färbung darf dabei nicht eintreten, ebenso auch nicht beim Eintröpfeln der wässerigen Lösung in reine conc. Schwefelsäure. — Wird etwas von einer verdünnteren wässerigen Lösung von Chloralhydrat durch einige Tropfen verdünnter reiner Schwefelsäure angesäuert und nun wenig von einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali (1 : 1000) hinzugegeben, so findet eine Entfärbung der letzteren nicht statt. Wird aber in eine mit wenig verdünnter Schwefelsäure angesäuerte wässerige Chloralhydratlösung ein Streifen reinen Zinks gebracht und das Gefäss in heisses Wasser getaucht, so ist alsbald der Geruch nach Aldehyd wahrnehmbar, indem innerhalb des Chlorals eine umgekehrte Substitution des Chlors durch Wasserstoff vor sich geht unter Ausscheidung von Chlorwasserstoff, nämlich: $C^4HCl^3O^2 + 6H = C^4H^4O^2 + 3HCl$.

Will man bei Ausführung dieses letztern Versuchs das Aldehyd behufs näherer Prüfung sammeln, so kann man sich hierzu des durch Fig. 9, S. 45 dargestellten Apparats bedienen. Man giesst die wässerige Chloralhydratlösung in das Destillirkölbchen, welches jedoch nicht im Drahtkorb, sondern im Wasserbade steht, senkt einen Streifen Zinkblech hinein, setzt den Stöpsel mit der Röhrenvorrichtung ein, so dass die Trichterröhre etwas tief in die Flüssigkeit taucht, das Dampfabführungsrohr aber in einer mit möglichst kaltem Wasser

umgebenen kleinen Vorlage, worin ein wenig Wasser vorgeschlagen, innerhalb dieses letztern ausmündet. Man erwärmt hierauf das Wasserbad bis auf etwa 50° C. und lässt verdünnte reine Schwefelsäure durch die Trichterröhre allmälig zufliessen. Das erzeugte Aldehyd sammelt und löst sich in dem Wasser des Recipienten und diese Lösung kann nun durch die geeigneten Reagentien geprüft werden (vgl. S. 248).

*) Das Chloralalkoholat, dessen Zusammensetzung den Verhältnissen $C^4HCl^3O^2, C^4H^6O^2$ entspricht, worin somit die 2 Wassermolecüle des Chloralhydrats durch 1 Molecül Aethylalkohol substituirt sind, ist ein intermediäres Product der Einwirkung von Chlor auf wasserfreien Alkohol und kann auch am rationellsten durch Zusammenbringen der beiden Componenten (100 Gewichtstheile reines Chloral und 31 Gewichtstheile völlig wasserfreier Weingeist) rasch erzeugt werden. Die Vereinigung geht unter Erwärmung vor sich und die neue Verbindung gesteht bei langsamem Erkalten zu farblosen klaren langen dünnen prismatischen Krystallen. Das Chloralalkoholat wurde zuerst von Roussin, als er Chloralhydrat darzustellen beabsichtigte, gewonnen und in der That auch als Chloralhydrat angesehen, bis Personne dessen wahre Zusammensetzung nachwies. Es schmilzt schon zwischen 45 und 50° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, siedet bei 114 bis 115° C. und verdampft dabei unverändert und ohne Rückstand. Der Dampf ist entzündlich und verbrennt mit gelblicher russender Flamme, was beim Chloralhydrat nicht der Fall ist. Von kaltem Wasser wird es kaum, beim Erwärmen aber nach vorgängiger Schmelzung, jedoch in weit geringerer Menge (1 : 8) als Chloralhydrat, gelöst und aus solcher Lösung durch reines Chlorcalcium wieder abgeschieden. Die wässerige Lösung hat nur einen schwachen Geruch, ist neutral und wird durch Höllensteinlösung nicht getrübt. Wird etwas von einer verdünnten wässerigen Lösung (1 : 20) zunächst mit Jod-Jodkaliumlösung bis zur dunkelbraunen Färbung, darauf mit verdünnter Aetzkalilösung bis fast zur Entfärbung versetzt und der Cylinder eine kurze Weile in heisses Wasser gesenkt, so scheiden sich beim Erkalten gelbe Jodoformkryställchen aus. Auch in Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Oelen ist Chloralalkoholat schon in der Kälte reichlich löslich. — In conc. Schwefelsäure gebracht, wird es rasch verflüssigt, indem es unter Ausscheidung von reinem Chloral den Alkohol an die Schwefelsäure abgiebt, die sich dann bräunlich färbt, besonders beim Einsenken des Cylinders in heisses Wasser. — In offic. reine Salpetersäure eingetragen und in der eben erwähnten Weise erwärmt, wird es rasch zersetzt unter Auftreten gelber salpetriger Dämpfe.

Durch alle diese Verhältnisse ist das Chloralalkoholat leicht vom Chloralhydrat zu unterscheiden und auch dessen zuweilen vorkommende Anwesenheit in letzterem nachzuweisen.

Chloralalkoholat.

§ 137. Ist es die Aufgabe, Chloralhydrat in Arzneimischungen, Getränken (Bier, Wein, Thee u. s. w.), im Harn, in Gemengen von mehr oder weniger consistenten organischen Substanzen aufzusuchen und, wenn vorhanden, nachzuweisen, so kann man zu diesem Zwecke wie nachstehend verfahren:

Nachweis von Chloralhydrat in organischen Gemengen.

Man giebt das Prüfungsobject in einen kleinen (vgl. S. 45, Fig. 9) oder grössern (vgl. S. 70, Fig. 16) Destillirkolben, je nach der Quantität desselben, säuert mit reiner offic. Phosphorsäure an (bei bereits vorhandener deutlicher saurer Reaction ist ein solcher Zusatz von Phosphorsäure überflüssig), erhitzt den Kolben entweder innerhalb des Drahtnetzes oder im Chlorcalciumbade bis zum Kochen des Inhalts und fährt damit fort, bis eine zur weiteren Prüfung hinreichende Menge Flüssigkeit überdestillirt ist. Dieses Destillat wird in einen kleinern Destillirkolben gegeben, eine verhältnissmässige Menge Magnesiamilch hinzugemischt, die Mischung innerhalb des Drahtnetzes allmälig bis zum Sieden erhitzt und dabei erhalten. War in dem ersten Destillate Choralhydrat enthalten gewesen, so beginnt beim Eintritte der Siedetemperatur eine Spaltung desselben in Ameisen-

säure, welche von der Magnesia gebunden wird, und in Chloroform, welches in Folge der dessen Siedepunct weit übersteigenden Temperatur der Mischung alsbald dampfförmig auftritt, daher starkes Aufschäumen veranlasst und in der abgekühlten Vorlage unterhalb des vorgeschlagenen Wassers, worin das Dampfabführungsrohr ausmündet, zu ölähnlichen Tropfen sich verdichtet, welche, wenn das Prüfungsobject gleichzeitig weingeisthaltig war, dauernd milchigt trübe erscheinen. Wird der Rückstand im Destillirkolben von der überschüssigen Magnesia abfiltrirt und das Filtrat verdunsten gelassen, so kann in dem verbleibenden trockenen Salze durch die geeigneten Reagentien (Eisenchloridlösung, etwas von einer Mischung aus gleichviel höchstrectificirtem Weingeiste und reiner concentrirter Schwefelsäure, Quecksilberchloridlösung u. s. w.) die Ameisensäure nachgewiesen werden. — Oder man führt das Chloralhydrat, wenn es in dem fraglichen Objecte vorhanden, durch nascirenden Wasserstoff in Aldehyd über und schliesst aus der Entstehung des letztern auf das Vorhandengewesensein des ersteren. Das fragliche Object wird zu diesem Zwecke in einen Destillirkolben von angemessener Grösse (vgl. Fig. 9, S. 45, Fig. 16, S. 70 und Fig. 17, S. 72) gegeben, wenn nöthig, d. h. wenn es mehr oder weniger consistent ist, mit etwas Wasser verdünnt, mit verdünnter reiner Schwefelsäure stark angesäuert, darauf einige, die ganze Flüssigkeitsschicht durchstreichende Streifen Zinkblechs eingelegt, der Kolben mit der Röhrenvorrichtung verschlossen und die Erwärmung im Wasserbade bei mässiger Temperatur vorgenommen. In dem gut abgekühlten Recipienten ist etwas Wasser vorgeschlagen und ersterer so gestellt, dass das Abflussrohr innerhalb des vorgeschlagenen Wassers ausmündet. Das Vorhandensein von Aldehyd in dem Destillate ergiebt sich aus dem Geruche, dem Verhalten gegen Kalilauge und gegen ammoniakalische Höllensteinlösung (vgl. S. 248).

6. Aran'scher Aether.

Aran'scher Aether.

§ 138. Das nach dem Pariser Arzt Aran benannte ätherische Präparat (*Aether anaestheticus, s. Aether hydrochloricus chloratus Aranii*) ist eine klare farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem ätherisch-aromatischem, dem des Chloroforms etwas ähnlichem (die leichteren Sorten), oder entfernt campherähnlichem (besonders die schweren Sorten) Geruche, schwierig oder gar nicht entzündlich, in Wasser untersinkend, damit nicht mischbar und demselben weder eine saure Reaction, noch die Eigenschaft, durch Höllensteinlösung getrübt zu werden, ertheilend (das Gegentheil würde auf freie Salzsäure oder einen solche in Berührung mit Wasser liefernden Körper, z. B. Chlorkohlensäure, Chlorkohlensäureäther, hinweisen). Mit Weingeist, Aether und Chloroform mischbar. Wird etwas von der weingeistigen Lösung zunächst mit Wasser bis zur eintretenden Trübung verdünnt, dann durch einige Tropfen verdünnter reiner Schwefelsäure angesäuert und ein linsengrosses Stückchen Natriumamalgam hinzugegeben, so tritt dieselbe Erscheinung ein wie mit Chloroform unter ähnlichen Verhältnissen, d. h. die Mischung giebt nach vollendeter Einwirkung bei Zusatz von Höllensteinlösung einen Niederschlag von Chlorsilber. Dagegen giebt dieselbe Lösung, wenn das Präparat frei von Chloroform ist, mit alkalischer Kupferoxydlösung kein Kupferoxydul, mit weingeistiger Kalilösung,

Salmiak u. s. w. kein Berlinerblau, und lässt beim Zusammenbringen mit weingeistiger Kalilösung und Anilin nicht den penetranten Isonitrilgeruch wahrnehmen. — In eine geistige Kalilösung (1 : 4) eingetragen erleidet es entweder keine wahrnehmbare Veränderung (die leichten Präparate) oder es findet nur sehr allmälig eine Ausscheidung von Chlorkalium statt (die schwereren Präparate), in keinem Falle darf aber Gasentwickelung und Färbung eintreten. Gegen reine conc. Schwefelsäure wie Chloroform sich verhaltend.

Dessen verschiedene Modificationen.

Das specif. Gewicht der im Handel und in den Officinen vorkommenden Präparate schwankt zwischen 1,2 und 1,6 bei 17 ° C. — Der Destillation im Oelbade und mit in dem Destillirkolben eingestellten Thermometer bei allmälig gesteigerter Temperatur unterworfen, beginnt es zuweilen schon wenig über 60 ° C. zu sieden und der Siedpunct steigert sich allmälig bis auf 130 ° C. und wohl auch darüber. Aus diesen beiden Erscheinungen, schwankendes specif. Gewicht und steigende Siedetemperatur, geht aber unzweifelhaft hervor, dass solches Präparat keine gleichartige Verbindung ist, sondern als ein Gemeng in wechselnden Verhältnissen aus den verschiedenen flüssigen Chlorungsproducten des Aethylchlorürs, welches selbst bei Sommertemperatur Gasform besitzt (Siedepunct + 11 ° C.), sich bekundet.

Vierfach-gechlortes Aethylchlorür von Wiggers.

Von diesen flüssigen Chlorungsproducten des Aethylchlorürs werden aber auch zwei, das höchste und das niederste, im ziemlich reinen Zustande zu anästhetischen Zwecken ärztlich benutzt und mit besonderen Namen belegt. Das erstere, zu dessen Darstellung Prof. Wiggers zuerst eine praktische Vorschrift gegeben (vgl. Ann. d. Chemie u. Pharm. B. 82, S. 217), welches daher auch als *Liquor anaestheticus Wiggers* bezeichnet wird, ist wesentlich Vierfachgechlortes-Aethylchlorür oder Vierfachgechlorter-Chlorwasserstoffäther (*Chlorure d'éthyle tetrachloré, Éther chlorhydrique quadrichloruré* von Regnault, welcher diese Chlorungsproducte zunächst überhaupt kennen lehrte, $= C^4\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{Cl^4}, Cl$, spec. Gewicht = 1,644 bei + 17 ° C., Siedepunct = 146 ° C.) mit einer nur sehr geringen Beimischung von dem nächst niedrigeren Chlorungsproducte ($C^4\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{Cl^3}, Cl$, spec. Gewicht = 1,530 bei 17 ° C., Siedepunkt = 102 ° C.), enthält mehrentheils auch eine geringe Menge von dem festen höchsten Chlorungsproducte (C^4Cl^5, Cl oder sogenannter Anderthalb-Chlorkohlenstoff $= C^2Cl^3$) in Auflösung, wovon wesentlich der campherartige Geruch herrührt.

Das zweite Präparat oder niedrigste Chlorungsproduct des Aethylchlorürs, unmittelbar durch Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl oder Aethylchlorür (C^4H^5, Cl) erzeugt, ist Einfachgechlortes-Aethylchlorür, *Aether chlorhydricus monochloratus* $= C^4\genfrac{}{}{0pt}{}{H^4}{Cl}, Cl$ (*Chlorure d'éthyle monochloré, Éther chlorhydrique monochloré* von Regnault). Es ist in Betreff der elementaren Zusammensetzung qualitativ und quantitativ mit der holländischen Flüssigkeit oder dem Chloräthylen (vgl. § 139) einerlei, aber in Betreff des physikalischen (spec. Gewicht und Siedepunct) und chemischen Verhaltens davon sehr verschieden, in allen diesen Beziehungen aber identisch mit dem Körper, welchen Wurtz durch Ein-

wirkung von Phosphorchlorid auf Acetaldehyd erhielt ($\underbrace{C^4 H^4 O^2}_{\text{Aldehyd}} + PCl^5 = P\genfrac{}{}{0pt}{}{O^2}{Cl^3} + C^4 H^1 Cl^2$) und mit dem Namen Chloraethyliden (auch Aethylidenchlorid) bezeichnete. Die Identität des Einfachgechlorten-Aethylchlorürs von Regnault und des Chloräthylidens von Wurtz wurde später durch Beilstein nachgewiesen (Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 113, S. 210) und noch später durch G. Kraemer bestätigt (Ber. d. chem. Gesellsch. 1870, S. 259), nichtsdestoweniger ist aber doch derselbe Körper neuerdings unter letzterem nicht mehr passendem Namen als *anaesthéticum* empfohlen worden (Berl. klin. Wochenschr. 1870, No. 33). Wiggers nennt es, nach dem Vorgange von Kolbe, Vinylchlorür-Chlorwasserstoff (vgl. d. Jahresber. 1870, S. 407).

Einfachgechlortes Aethylchlorür.

Das betreffende Präparat (Einfachgechlortes-Aethylchlorür, Chloräthyliden, Aethylidenchlorid), nach welchem Verfahren es auch gewonnen sei, zeigt, wenn echt, nachstehendes Verhalten. Es ist eine klare farblose sehr bewegliche Flüssigkeit von angenehmem ätherartigem, an Chloroform erinnerndem Geruch und süsslich-aromatischem Geschmacke, ist entzündlich und brennt mit russender grüngesäumter Flamme. Es besitzt ein spec. Gewicht = 1,18 bei 15° C. (1,24 bei 17° C. nach Schering, 1,189 bei 1°,3 C. nach Geuther), siedet constant bei 60° C. (durch beide Verhältnisse zunächst wesentlich vom isomeren Chloräthylen unterschieden, vgl. § 139), ist in Wasser sehr wenig löslich, darf auch demselben keine saure Reaction ertheilen, ist mit Weingeist, Aether, Chloroform in jedem Verhältnisse mischbar. Die mit Wasser bis zur Trübung verdünnte weingeistige Lösung verhält sich Natriumamalgam gegenüber wie Chloroform, dagegen negativ gegen alkalische Kupferoxydlösung, weingeistige Aetzkalilösung und Ammoniak, weingeistige Aetzkalilösung und Anilin. Mit gleichem Volum oder mehr reiner conc. Schwefelsäure durchgeschüttelt und dann ruhig hingestellt, zeigt sich keinerlei Färbung der einen und der andern Flüssigkeitsschicht. Wird etwas von dem echten Präparate in weingeistige Aetzkalilösung eingetragen, so findet keine Abscheidung von Chlorkalium statt, oder doch nur nach langer Zeit, und noch weniger Färbung und Gasentwickelung.

Ist es Aufgabe, gechlortes Aethylchlorür in Gemengen von gelösten oder ungelösten organischen Substanzen aufzusuchen und, wenn vorhanden, nachzuweisen, so wird man zu diesem Zwecke am zweckmässigsten wie bei Aufsuchung von Chloroform unter ähnlichen Verhältnissen verfahren. Das in zweiter Instanz durch Destillation mit Magnesiamilch gewonnene Destillat wird in kleinen Antheilen zunächst mit Natriumamalgam u. s. w. geprüft, wenn hierbei Chlor nachgewiesen, die Prüfungen auf Chloroform (Kupferoxydul-, Berlinerblau-, Isonitrilprobe) vorgenommen, und aus dessen Abwesenheit die Anwesenheit von gechlortem Aethylchlorür mit ziemlicher Gewissheit gefolgert.

7. Holländische Flüssigkeit.

(Oel der holländischen Chemiker.)

Aethylenchlorid.

§ 139. Man bezeichnet mit obigem rein historischem Namen die ölartige Verbindung, welche wesentlich entsteht, wenn ölbildendes Gas (Elaylgas $= C^2H^2$, Aethylengas $= C^4H^4$, Vinylwasserstoffgas $= C^4H^3, H$ u. s. w.) und Chlorgas zu gleichen Volumen auf einander einwirken, und wofür, je nach der derselben zugeschriebenen chemischen Constitution, im Laufe der Zeit sehr verschiedene rationelle Benennungen aufgestellt worden sind (Elaylchlorür $= C^2H^2, Cl$ Berzelius, Aethylenchlorür oder -chlorid $= C^4H^4, Cl^2$, Aldehydenchlorür-Chlorwasserstoff $= C^4H^3Cl, HCl$ Regnault, Acetylchlorür-Chlorwasserstoff Liebig u. s. w.). Die neue Reichspharmakopöe (Pharmacopoea Germanica, 1872) hat das Präparat unter dem Namen *Aethylenum chloratum* (Aethylenchlorid) aufgenommen.

Die holländische Flüssigkeit ist, wenn echt und rein, eine klare farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem ätherischem Geruche und süsslichem Geschmacke, entzündlich und mit sehr rauchender grün gesäumter Flamme verbrennend unter Ausgabe von stechenden Salzsäuredämpfen, besitzt ein spec. Gewicht $= 1{,}270-1{,}271$ bei 0^0, $= 1{,}256$ bei $+ 12^0$ C., schwimmt daher auf der officinellen Lösung von kohlensaurem Kali (spec. Gewicht $= 1{,}34$), siedet constant bei 85^0 C., ist mit Weingeist, Aether, Chloroform in allen Verhältnissen zu einer homogenen Flüssigkeit mischbar, nicht aber mit Wasser. Wird ein bestimmtes Volum von dem Präparate in einem graduirten schmalen cylindrischen Gefässe (einem sogenannten Aetherprober) mit Wasser geschüttelt und das Gefäss dann ruhig hingestellt, so sammelt es sich kaum vermindert (Abwesenheit von Weingeist) am Boden; das darüberstehende Wasser darf blaues Lackmuspapier nicht röthen, Höllensteinlösung nicht trüben (Abwesenheit von freier Säure), enthält jedoch ein weniges davon gelöst, giebt daher bei der Prüfung mit Natriumamalgam u. s. w. die Chlorsilberreaction, mit alkalischer Kupferoxydlösung aber kein Kupferoxydul (wenn frei von Chloroform) und mit Jod und Kali kein Jodoform (wenn frei von Weingeist). Mit einem gleichen Volum reiner conc. Schwefelsäure zusammengebracht und geschüttelt, veranlasst das Präparat keine Färbung, und auch dann nicht, wenn der Cylinder eine Zeit lang in heisses Wasser getaucht wird. In eine weingeistige Kalilösung (1 : 4) eingetragen, veranlasst es sehr bald unter Temperatursteigerung, mittels eines eingesenkten Thermometers leicht wahrnehmbar, eine Ausscheidung von Chlorkalium, und wird dann das Gefäss in heisses Wasser getaucht, so entweicht ein nach Zwiebeln riechendes Gas, gechlortes Aethylen $= C^4{}^{H^3}_{Cl}$, welches auch als Chloracetyl $= C^4H^3, Cl$ aufgefasst und bezeichnet wird.

X. Allgemeines Verfahren bei Aufsuchung irgend eines Giftes, wenn keine speciellen Indicien vorliegen.

§ 110. Wenn das eine oder das andere der in den vorhergehenden §§ genannten Gifte in reiner isolirter Form, oder auch in einfacher Auflösung zur Untersuchung und Feststellung seiner Identität vorliegt, so kann es ohne besondere Schwierigkeit an den beschriebenen Kennzeichen erkannt werden. Dagegen ist die Untersuchung oftmals mit nicht geringer Schwierigkeit verbunden, wenn im Allgemeinen die Aufgabe gestellt ist, die Ab- oder Anwesenheit irgend eines nachweisbaren Giftes in einem Gemenge aus verschiedenartigen Substanzen organischen und anorganischen Ursprungs ohne Vorkenntniss irgend welcher Indicien zu constatiren, indem eben durch diese Beimengungen die charakterisirenden Reactionen in den allermeisten Fällen sehr mannigfaltig verändert und ganz unkenntlich gemacht werden. Nur die freien Säuren und Alkalien geben durch den Ausfall oder das Nichteintreten der Wirkungen, welche sie auf Reagenspapiere ausüben, unter allen Verhältnissen ihre Abwesenheit im Allgemeinen zu erkennen; ebenso kann aus dem Mangel eines bittern Geschmackes wohl auch mit ziemlicher Gewissheit auf die Abwesenheit eines alkaloidischen Giftes von auffälligem bitterem Geschmacke (z. B. Strychnin) geschlossen werden. In keinem dieser Fälle aber umgekehrt, denn noch manche Substanzen, welche nicht zu den Giften gerechnet werden, röthen Lackmuspapier, bräunen Curcumapapier oder schmecken bitter. Auch der Geruch kann mehr oder weniger sicher zur Wahrnehmung der Anwesenheit oder Abwesenheit gewisser Substanzen (z. B. Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff, gewisse ätherisch-ölige und ätherisch-geistige Stoffe, freies Chlor, Brom, Jod u. s. w.) führen.

Um nun aber bei einer derartigen Aufgabe jedenfalls zu dem Resultate zu gelangen, mit möglichst überzeugender Sicherheit sagen zu können, welche Gifte nicht vorhanden sind, wird man am zweckmässigsten die Untersuchung in folgender Reihenfolge auszuführen haben, nachdem man die Wirkung auf Geschmacks- (wenn ausführbar) und Geruchsorgane ermittelt und aus dem Wahrgenommenen die sich ergebende Folgerung festgestellt hat. Man prüft auf:

Reihefolge der Prüfungen bei mangelnden Indicien.

1) freie Säure — mit blauem Lackmuspapier: keine oder nur eine sehr schwache Röthung spricht für die Abwesenheit eines sauren, d. h. wesentlich durch seine Acidität wirksamen Giftes; eine starke Röthung und ebenso ein stark saurer Geschmack dagegen für dessen wahrscheinliche Anwesenheit. Scheuet man sich, die Prüfung auf den Geschmack vorzunehmen, so kann man ebenso sicher zu demselben Resultate, d. h. zum Nachweis vorhandener starker Sauerheit gelangen, wenn man einen aliquoten Theil von dem Prüfungsobjecte in einem kleinen Becher- oder Kelchglase, wenn nöthig, mit etwas Wasser verdünnt und dazu unter Umrühren mit einem Glasstabe von einer abgewogenen Menge mit dem dreifachen Gewichte Wassers verdünnter offic. Aetzkalilösung (*Kali hydricum*

solutum, s. Liquor Kali caustici Ph. Germ. 1872) tropfenweise zufügt, bis beim Betupfen eines Streifens Lackmuspapiers mit dem Rührstabe eine saure Reaction nicht mehr wahrgenommen werden kann. Wird nun die zur Tilgung dieser Reaction verbrauchte Gewichtsmenge von der verdünnten Kalilösung durch 13,3; 1,6; 10,7; 9 und 9,6 getheilt, so ergiebt der Quotient annähernd genau die entsprechende Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure, offic. Salpetersäure, offic. Salzsäure, krystallisirter Kleesäure, Weinsäure und Citronsäure, welche in der zur Untersuchung verwandten Quantität von dem Prüfungsobjecte enthalten sein könnte. Hat sich nun in solcher Weise die Anwesenheit einer nicht unerheblichen Menge freier Säure ergeben, so sucht man nach dem in § 22 beschriebenen Verfahren die Art derselben zu ermitteln.

2) alkalische Gifte, wofern die vorhergehende Prüfung negativ ausgefallen, — mit Curcumapapier, rothem Lackmuspapier, Veilchensaft oder durch den Geschmack. Haben diese verschiedenen Prüfungsmittel die Anwesenheit einer alkalischen Substanz in nicht unerheblicher Menge ergeben, so sucht man in der in § 29 beschriebenen Weise deren Identität festzustellen.

3) Phosphor nach Scheerer (S. 68) und nach Mitscherlich (S. 72).

4) Cyangifte nach Ittner, Liebig und Lassaigne (vgl. S. 195), wenn die Beschaffenheit des Objects solche unmittelbare Prüfung zulässt, oder durch Prüfung des bei dem vorhergehenden erfolglosen Versuche (3) gewonnenen Destillats nach der Methode von Ittner durch Berlinerblaubildung u. s. w. Ist diese letztere Prüfung negativ ausgefallen, so geht man zur nachfolgenden über. Hat sich aber das gewonnene Destillat als blausäurehaltig erwiesen, so muss durch weitere Prüfung eines Antheils des Prüfungsobjects festgestellt werden, von welcher Art die vorhandene Cyanverbindung ist, ob unschädliches Blutlaugensalz (vgl. S. 200) oder freie Blausäure oder Cyankalium; in letzterem Falle reagirt das Gemeng stark alkalisch. — Gleichzeitig kann auch, bei negativem Erfolge der angedeuteten qualitativen Prüfung auf Blausäure, an dem Destillationsproducte eine bestimmtere Auffassung der zunächst etwa wahrgenommenen Wirkung auf den Geruchssinn gewonnen werden, welche in weiterer Folge die eine oder die andere specielle Prüfung des Destillats auf geistigen oder ätherischen Inhalt (vgl. Abschnitt IX) veranlassen kann.

5) alkaloidische Gifte, zunächst durch Geruch und Geschmack, sodann, indem man den mit negativem Erfolge auf Phosphor und Cyangifte geprüften Antheil des fraglichen Objects mit conc. Aetzbarytlösung bis zur stark alkalischen Reaction vermischt und nun der Destillation aus dem Chlorcalciumbade, unter zuweiligem Nachgiessen von heissem Wasser, unterwirft und diese so lange unterhält, als noch wahrnehmbar etwas überdestillirt. Destillat und Destillationsrückstand werden dann weiter, wie in § 123 angegeben, geprüft.

6) Metallgifte. Man giebt den ohne Erfolg mit Weingeist behandelten barythaltigen Rückstand in einen Destillirkolben, übergiesst mit der 4—5fachen Menge offic. reiner Salzsäure und destillirt in der S. 111 beschriebenen Weise ab Das Destillat wird auf arsenige Säure geprüft (S. 82), der Rückstand im Kolben (wenn die eben erwähnte Prüfung

negativ ausgefallen) nach vorgängiger Behandlung mit schwefeliger Säure (vgl. S. 114) nochmals mit Salzsäure destillirt, und, wenn auch dieses Destillat als arsenfrei sich ergeben, wie S. 115 angegeben, verfahren.

7) salzige Gifte. Hierzu wird schliesslich, wenn alle vorhergehenden Prüfungen ohne Erfolg geblieben sind, ein besonderer Antheil des fraglichen Objects benutzt und es werden die speciellen Prüfungen wie in § 32 angegeben ausgeführt.

XI. Uebersicht der wichtigeren, bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen angewandten Reagentien und deren Prüfung auf Reinheit.

A. Neutrale Lösungsmittel.

Reagentien. 1. Wasser.

1) Wasser. Wasser ist das bei Untersuchungen auf nassem Wege am häufigsten und in grösster Menge benutzte Reagens, daher auch, besonders wegen des letztern Umstandes, dessen gute Beschaffenheit bei Verwendung zu forensisch-chemischen Zwecken zunächst auf das sorgfältigste festgestellt werden muss.

Reines Wasser ist eine klare, farb-, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit, welche blaues und rothes Lackmuspapier nicht verändert, keinen wahrnehmbaren Rückstand giebt, wenn etwas davon in einem Platin-, Silber- oder Glasschälchen bei mässiger Wärme verdunstet wird, ausserdem auch keine Trübung erleidet, wenn besondere Portionen davon in weiten Reagircylindern oder Kelchgläsern mit nachstehenden Reagentien in der beschriebenen Weise geprüft werden.

Kalkwasser: man giebt zu nahehin 30 C. C. von dem fraglichen Wasser dem Volum nach halbsoviel klares Kalkwasser (Abwesenheit übermässiger freier Kohlensäure).

Quecksilberchloridlösung: man giebt zu etwa 50 C. C. von dem Wasser zunächst einen Tropfen von der offic. Lösung von kohlensaurem Kali, rührt mit einem Glasstabe um, und darauf 4—5 Tropfen von einer in dem Verhältnisse von 1 : 30 bereiteten Quecksilberchloridlösung (Abwesenheit auch sehr kleiner Spuren von Ammoniumsalzen).

Höllensteinlösung: man giebt zu etwa 25—30 C. C. von dem Wasser zunächst einige Tropfen offic. reiner Salpetersäure, darauf einige Tropfen von dem Reagens und rührt mit einem Glasstab um (Abwesenheit von Chlormetallen).

Chlorbaryumlösung: man verfährt unter Anwendung des genannten Reagens wie im Vorhergehenden (Abwesenheit von Schwefelsäuresalzen).

Wird ferner eine angemessene Menge von dem fraglichen Wasser (300—600 C. C.) in einer Porcellanschaale mit echter Porcellanglasur bis auf etwa den zehnten Theil (30—60 C. C.) verdunsten gelassen, zu dem Rückstande hierauf 1—2 Gramme offic. reine Salzsäure gegeben, das Ganze nach kurzer Digestion in einen Setzkolben übergegossen, ein gleiches Volum klares Schwefelwasserstoffwasser zugemischt, der Kolben hierauf mit einem paraffingetränkten Korke verschlossen und durch 12—24 Stunden

bei Seite gestellt, so darf weder bald noch nach Verlauf der Zeit irgend eine farbige Trübung sich zeigen, auch solche nicht eintreten, wenn nachträglich die saure Mischung durch einen Zusatz von Aetzammoniak alkalisch gemacht und verschlossen abermals durch längere Zeit hingestellt wird (Abwesenheit von metallischen Verunreinigungen).

In manchen, allerdings seltenen Fällen kann es auch nothwendig erscheinen, das zu analytischen Zwecken zu benutzende Wasser auf etwaigen Gehalt an salpetriger Säure und an Salpetersäure zu prüfen. Dies geschieht folgendermaassen:

Prüfung auf salpetrige Säure: man lässt 50—100 C. C. von dem Wasser bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur bis auf die Hälfte oder darüber verdunsten, giesst dann in ein Kelchglas über und giebt etwas von einer farblosen Mischung aus schwefelsäurehaltigem dünnem Stärkekleister*) und wenigen Tropfen von einer Lösung von reinem Jodkalium hinzu — bei Abwesenheit von salpetriger Säure bleibt das Gemisch ungefärbt, im Gegenfalle tritt bald oder nach kurzer Weile eine röthliche, violette oder bläuliche Färbung ein.

*) Man erwärmt in einem Porcellantopfe 100 C. C. reines Wasser bis zum Sieden, trägt dann unter Umrühren mit einem Glasstab 2—3 Gramme mit wenig Wasser angerührte Stärke ein, fügt hierauf 2 Gramme offic. verdünnte reine Schwefelsäure hinzu und lässt erkalten. Die erkaltete Mischung wird in ein Glas gegossen, mit einigen Tropfen Benzin versetzt und zum Gebrauche aufbewahrt. Oder man bereitet das Reagens vor jedesmaligem Gebrauche ex tempore, indem man eine Messerspitze voll von der zerriebenen Stärke in einem Reagircylinder mit etwas kaltem Wasser zu einer Milch schüttelt, diese in einen andern weiten Reagircylinder, welcher zur Hälfte mit siedendem Wasser angefüllt ist, einträgt, die Mischung noch eine kurze Weile im Sieden erhält und schliesslich vor der Anwendung erkalten lässt durch Einsenken des Cylinders in kaltes Wasser. Je nach Bedürfniss wird dieser verdünnte Stärkeschleim unmittelbar (so zur Erkennung freien Jods) oder nach vorgängigem Zusatze von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und weniger Tropfen von einer wässerigen Lösung von Jodkalium (1 : 10) benutzt (so in dem gegenwärtigen Falle), wobei unmittelbar keine Bläuung eintreten darf, welche auf einen Gehalt des angewandten Jodkaliums an jodsaurem Kali hinweisen würde.

Prüfung auf Salpetersäure: ist die vorbeschriebene Prüfung auf salpetrige Säure verneinend ausgefallen, so taucht man in die ungebläuet gebliebene Mischung einen blanken Streifen Zinkblechs — bei Anwesenheit auch nur einer sehr kleinen Spur eines Salpetersäuresalzes färbt sich die Mischung vom Zink aus bald oder nach kurzer Weile bläulich oder blau.

Eine andere ebenfalls sehr empfindliche Probe auf Salpetersäure ist folgende: man lässt 50—100 C. C. oder auch mehr von dem fraglichen Wasser bis auf einen kleinen Rückstand verdunsten, giesst diesen in ein Kelchglas über, mischt etwas von einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Anilin (durch Auflösen von einem Tropfen Anilin in 6 Gramme oder 5 C. C. officineller verdünnter salpetersäurefreier reiner Schwefelsäure bereitet) bei, giesst darauf behutsam dem Volum nach nahebin doppelt so viel, vorher als salpetersäurefrei erkannte, concentrirte Schwefelsäure hinzu und rührt mit einem Glasstabe behutsam um — bei Anwesenheit von Spuren eines Salpetersäuresalzes erscheinen bald oder nach kurzer Zeit prachtvoll roth gefärbte Streifen oder Zonen, und schliesslich färbt sich die gesammte Flüssigkeit rosenroth. — Anstatt Anilins kann zu gleichem Zwecke und mit gleichem Erfolg auch Brucin benutzt werden.

Man kann unter Umständen auch Veranlassung haben, das zu benutzende, im Uebrigen durch die vorangegangenen Prüfungen als rein erkannte Wasser auf einen Gehalt an organischer Materie zu prüfen.

Man giebt zu diesem Zwecke, nachdem die Abwesenheit von salpetriger Säure nachgewiesen, 160—200 C. C. von dem Wasser in ein Becherglas, säuert durch einige Tropfen reiner Schwefelsäure an, erwärmt bis auf 70° C., setzt das Glas auf eine weisse Unterlage und tröpfelt unter Umrühren mit dem Ther-

mometer von einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali ($\frac{1}{1000}$ Salz enthaltend) hinzu — bei Abwesenheit von oxydirbarer organischer Materie tritt sofort eine bleibende röthliche Färbung des Wassers ein; im Gegenfalle verschwindet diese letztere bald.

2. Weingeist.

2) Weingeist (Aethylalkohol oder auch Alkohol kurzweg). Weingeist dient wesentlich als Lösungs- und Scheidungsmittel; es wird hierzu, je nach den besonderen Fällen, Weingeist von verschiedenem Wassergehalt benutzt, so rectificirter Weingeist oder *Spiritus dilutus* Ph. Germ. 1872 (Wassergehalt nahehin 10 Gew. proc., specif. Gewicht 0,890—0,894 bei 15° C.); höchstrectificirter Weingeist, von der neuen Reichspharmakopöe (Ph. Germ. 1872) kurzweg mit dem Namen *Spiritus* bezeichnet (Wassergehalt 13—14 Gew. proc., spec. Gew. 0,830 bis 0,834); alkoholisirter Weingeist (Wassergehalt 6—7 Gew. proc., spec. Gew. 0,810—0,813); absoluter Weingeist des Handels (Wassergehalt 1—2 Procent, spec. Gewicht 0,795 bis 0,800)*. Die Reinheit wird bei allen am sichersten auf die Weise ermittelt, dass man nahehin 100—160 C. C. davon mit dem Volum nach halb so viel reinem Wasser versetzt (bei Prüfung von rectificirtem Weingeist ist Wasserzusatz überflüssig), unter Anwendung eines kleinen Mitscherlich'schen Destillirapparats mit Kühler den Weingeist aus dem Wasserbade abdestillirt und den wässerigen Rückstand einer nähern Prüfung unterwirft.

Dieser Rückstand darf erkaltet nicht trübe erscheinen, blaues und rothes Lackmuspapier nicht verändern (ebenso auch nicht das Destillat), beim Verdunsten einer Portion in einer Silber- oder Platinschaale keinen Rückstand zurücklassen, in einzelnen Antheilen geprüft durch Schwefelwasserstoffwasser weder vor noch nach dem Zusatze weniger Tropfen offic. reiner Salzsäure eine Trübung erleiden, ebenso auch nicht durch Lösungen von Höllenstein und von Chlorbaryum.

* Es reicht übrigens aus, nur diese letztere Art von Weingeist vorräthig zu halten und denselben, nachdem man sich in der oben beschriebenen Weise von dessen Reinheit überzeugt hat, bei der Verwendung nach Erforderniss mit der angemessenen Menge ($^1/_3$, $^1/_7$, $^1/_{14}$) reinen Wassers zu verdünnen.

3. Aether.

3) Weinäther (Aethyläther oder auch Aether kurzweg) dient in besonderem Falle ebenfalls als Lösungs- und Scheidungsmittel und es reicht hierzu das officinelle Präparat (spec. Gewicht 0,720 bis 0,725 bei 15° C.) mehrentheils aus. Mit dem halben Volum reinen Wassers der Destillation aus dem Wasserbade bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur des letzteren unterworfen, muss der wässerige Rückstand, bei guter Beschaffenheit des Aethers, ganz dasselbe negative Verhalten darbieten wie soeben beim Weingeist angegeben.

B. Säuren.

4. Schwefelsäure.

4) Schwefelsäure: Als Reagens darf nur die durch zweckmässige Rectification gewonnene reine concentrirte Schwefelsäure (specif. Gewicht 1,840) benutzt werden, und zwar in manchen Fällen unmittelbar, in anderen nach vorgängiger Verdünnung mit dem Gewichte nach $^1/_3$ Wasser (dreifach-gewässerte reine Schwefelsäure, Schwefelsäuretrishydrat, spec. Gewicht 1,65) und in noch anderen nach Verdünnung mit dem fünf-

fachen Gewichte Wasser (offic. verdünnte reine Schwefelsäure, spec. Gewicht 1,113 bis 1,117 bei 15° C.). Die gute Beschaffenheit solcher conc. Schwefelsäure zu analytischen Zwecken ergiebt sich aus der

Farblosigkeit und Geruchlosigkeit sowohl unmittelbar als auch beim Einsenken eines damit bis zu $^1/_3$ gefüllten weiten Reagircylinders in heisses Wasser (Abwesenheit organischer Materien und von schwefeliger Säure, welche letztere, wenn anwesend, noch deutlicher erkannt wird, wenn ein in eine wässerige Lösung von jodsaurem Kali an einem Ende getauchter Streifen gestärkten Papiers mit Vorsicht innerhalb der Mündung des erwärmten Cylinders gehalten hierbei eine Bläuung erfährt).

Abwesenheit von Salpetersäure und von salpetriger Säure: um diese zu erforschen, giebt man in ein Kelchglas einige C. C. von einer kalt gesättigten wässerigen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und lässt dann ein gleiches Volum von der fraglichen concentrirten Säure langsam einfliessen, indem man zu diesem Behufe das Glas etwas geneigt hält, — es darf weder bald noch nach einiger Zeit eine farbige Zone zwischen beiden Flüssigkeitsschichten sich zeigen. Bei Anwesenheit von sehr wenig Salpetersäure tritt eine purpurrothe, bei mehr eine braune Färbung ein. — Anstatt der Eisenoxydulsalzlösung kann auch, als noch empfindlicheres Reagens, eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Anilin (vgl. S. 267), oder eine wässerige Lösung von Brucin (1 Centigramm Brucin in 10 Gramm. oder 10 C. C. reinen Wassers gelöst durch Schütteln unter Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser) in gleicher Weise und unter nachträglichem behutsamen Umrühren mit einem Glasstabe benutzt werden — bei Vorhandensein von auch nur sehr kleinen Spuren von Salpetersäure zeigen sich blauroth oder rosenroth gefärbte Zonen innerhalb des Gemisches.

Die vorbemerkten Reactionen treten ein, gleichviel ob die fragliche Schwefelsäure Salpetersäure oder salpetrige Säure enthält. Um erforderlichen Falls ausschliesslich die salpetrige Säure zu erkennen, verdünnt man zunächst 15 Gramme von der Säure mit 300 Gramm. reinem Wasser und giebt von einer farblosen Mischung aus schwefelsäurehaltigem Stärkeschleim und wenigen Tropfen Jodkaliumlösung (vgl. S. 267) hinzu — bei Anwesenheit von salpetriger Säure findet Bläuung statt.

Abwesenheit von Arsen (arseniger und Arsensäure). Diese kann auf verschiedene Weise festgestellt werden, nämlich:

α) man giebt in ein tarirtes Becherglas zunächst 5 Gramme reines Wasser, darauf 15 Gramme von der fraglichen conc. Säure, giesst die noch heisse Mischung in einen weiten Reagircylinder, worin bereits nahehin ein gleiches Volum von einer gesättigten farblosen klaren Lösung von Zinnchlorür in conc. reiner Salzsäure enthalten ist, schüttelt behutsam und taucht den Cylinder in heisses Wasser — bei Abwesenheit von Arsen bleibt die Mischung ungefärbt; im Gegenfalle färbt sich dieselbe allmälig bräunlich und nach einiger Zeit scheiden sich dunkelbraune Flocken (metallisches Arsen) ab (vgl. § 45, 7, S. 87).

β) man giebt allmälig und unter Umschütteln 500 Gramme von der fraglichen concentrirten Säure in einen Setzkolben, worin bereits $2^1/_2$ Liter oder 2500 Gramme reines Wasser enthalten sind, lässt nach dem Erkalten (während dem keinerlei Bodensatz sich bilden darf, gegenfalls die überstehende Flüssigkeit zuvor davon in einen andern Kolben klar abgegossen werden muss) Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen, verschliesst dann den Kolben und stellt denselben durch 24 Stunden an einen warmen Ort bei Seite — bei Abwesenheit von Arsen hat sich höchstens eine geringe Menge eines weisslichen Niederschlages (Schwefel aus dem Schwefelwasserstoff) abgelagert; im Gegenfalle ist aber ein gelber Niederschlag entstanden, welcher durch eine weitere Prüfung als Schwefelarsen constatirt werden kann (vgl. S. 84). In dem einen und dem andern Falle wird die klare saure Flüssigkeit von dem Bodensatze in ein anderes weitmündiges Gefäss abgegossen, dieses mit Fliesspapier bedeckt durch längere Zeit bei Seite gestellt, bis aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden, und der Inhalt dann als reine verdünnte Schwefelsäure bezeichnet zum Gebrauche aufbewahrt, sofern vorgängige oder nachträgliche Prüfungen die Abwesenheit auch anderweitiger Verunreinigungen nachgewiesen.

γ) man verdünnt 30—50 Gramme von der fraglichen Säure, nachdem man sich von der Abwesenheit von Salpetersäure und salpetriger Säure darin überzeugt, mit dem fünffachen Gewichte Wasser, lässt erkalten, giebt die Flüssigkeit in einen vorbereiteten Marsh'schen Apparat (Fig. 29, S. 97), worin arsenfreies Zink (vgl. No. 23) enthalten, durch die Trichterröhre ein und prüft das auftretende Gas (vgl. S. 91).

Abwesenheit von Blei (welches allerdings in einer wirklichen rectificirten Säure nicht vorkommen kann). Diese ergiebt sich, wenn bei dem im Vorhergehenden unter β beschriebenen Versuche nach dem Erkalten der sauren Mischung ein weisser Niederschlag sich nicht gebildet hat; im Gegenfalle könnte derselbe kaum etwas anderes sein als schwefelsaures Bleioxyd, was durch eine weitere Prüfung sich leicht feststellen lässt. — Uebrigens kann ein geringer Bleigehalt auch leicht auf die Weise erkannt werden, dass man in ein tarirtes Becherglas zunächst 5 Gramme Wasser, darauf behutsam 15 Gramme von der fraglichen conc. Säure giebt, die Mischung erkalten lässt, in ein Kelchglas übergiesst und nun etwas officin. reine Salzsäure behutsam überschichtet — bei Anwesenheit von Blei entsteht an der Berührungsfläche eine weisse Trübung (Chlorblei).

5. Salpetersäure.

5) Salpetersäure. Die Salpetersäure wird bei forensisch-analytischen Untersuchungen in einigen wenigen Fällen als concentrirte Säure (spec. Gewicht 1,4—1,5), mehrentheils aber als verdünnte Säure, d. h. als offic. reine Salpetersäure (spec. Gewicht 1,18; Säuregehalt 25 %) angewandt (für die officinelle Salpetersäure fordert die neue Reichspharmakopöe, Ph. Germ. 1872, einen Gehalt von 30 Procent Säurehydrat, entsprechend 25,7 Procent wasserleerer Säure, spec. Gewicht = 1,185 bei + 15° C.). Die gute Beschaffenheit erfordert

vollständige Flüchtigkeit: man giebt einige Tropfen auf Platinblech oder in ein Platinschälchen und erwärmt über der Weingeistflamme — es darf nichts zurückbleiben;

Abwesenheit von Schwefelsäure: man giebt in einen Reagircylinder einige Tropfen aufgelösten salpetersauren Baryts, darauf einige C. C. reines Wasser und tröpfelt dann von der fraglichen Säure hinzu — es darf keine Trübung eintreten;

Abwesenheit von Chlorwasserstoffsäure: man verfährt unter Anwendung von salpetersaurem Silberoxyd wie im Vorhergehenden — der Erfolg muss derselbe sein;

Abwesenheit von Jodsäure: man verdünnt einige C. C. von der conc. Säure mit dem vierfachen, von der verdünnten mit gleichviel Wasser, giebt etwas Schwefelkohlenstoff hinzu, schüttelt heftig, darauf einen Tropfen Schwefelwasserstoffwasser (oder einen Tropfen von einer verdünnten Lösung von schwefeligsaurem Natron) und schüttelt abermals — bei Anwesenheit von Jodsäure wird Jod abgeschieden, welches, in den Schwefelkohlenstoff übergehend, dieses purpurroth färbt.

Wenn schon beim ersten Schütteln vor dem Zutröpfeln von Schwefelwasserstoffwasser eine Färbung des Schwefelkohlenstoffs eintritt, so weist solche Erscheinung auf das Vorhandensein von freiem Jod hin, und die fragliche Säure erscheint in solchem Falle nicht vollkommen farblos, sondern mehr oder weniger gelblich. Solche Färbung kann aber auch von einer andern Ursache herrühren, so bei der concentrirten Säure von einem Gehalt an salpetriger Säure, wie man leicht erkennen kann, wenn man in einem Kelchglase etwas von der conc. Säure mit der doppelten Menge Wasser verdünnt und dann von einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali zutröpfelt — bei Anwesenheit von salpetriger Säure tritt sofort Entfärbung ein. Dieselbe Prüfung kann auch mit der offic. Säure (ohne vorgängige weitere Verdünnung) vorgenommen werden, denn auch bei vollkommener Farblosigkeit kann diese Säure salpetrige Säure enthalten. Solche Säure wird auch beim Vermischen mit klarem Schwefelwasserstoffwasser weisslich trübe durch Ausscheidung von Schwefel, doch kann letztere Erscheinung, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, auch durch anwesende Jodsäure verursacht werden. — Noch eine andere Erkennungsweise von salpetriger Säure

in der Salpetersäure besteht darin, dass man etwas von der zuvor verdünnten Säure (von conc. Säure 1 Theil auf 4 Theile Wasser, von der offic. Säure gleichviel Säure und Wasser) in eine farblose Mischung aus schwefelsäurehaltigem Stärkeschleim und wenigen Tropfen aufgelösten Jodkaliums (vgl. S. 267) unter Umrühren mit einem Glasstab einträgt — bei Gegenwart von salpetriger Säure tritt bläuliche oder blaue Färbung ein. Doch ist auch hier zu beachten, dass man zuvor von der Abwesenheit von Jodsäure in der fraglichen Salpetersäure sich überzeugen muss, da diese eine ähnliche Erscheinung veranlassen würde.

Durch die Anwesenheit von salpetriger Säure in der Salpetersäure wird übrigens deren Anwendung als Reagens nur in sehr wenigen Fällen beeinträchtigt, dagegen in fast allen Fällen, wo man concentrirte Säure benutzt, sogar die beabsichtigte Wirkung (Oxydation) begünstigt.

Abwesenheit von Arsen: man giebt in eine Platinschaale 30 Gramme von der fraglichen (jedenfalls salzsäurefreien) Säure, darauf halbsoviel dreifachgewässerte reine Schwefelsäure, erwärmt in freier Luft bis zur Austreibung aller Salpetersäure, giebt den Rückstand vorsichtig unter Umschütteln in einen Reagircylinder, worin nahehin gleichviel von einer übersauren Zinnchlorürlösung enthalten ist, senkt den Cylinder in siedendes Wasser und lässt längere Zeit darin verweilen — bei Abwesenheit von Arsen bleibt die Mischung klar und ungefärbt; im Gegenfalle tritt bald Bräunung und Abscheidung eines dunkeln Niederschlages (metallisches Arsen) ein.

6. Salzsäure.

6) Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure). Diese Säure gehört zu den wichtigsten Hülfsmitteln der analytischen Chemie und wird namentlich bei forensisch-chemischen Untersuchungen sehr häufig und sehr reichlich angewandt, daher auch die vorgängige Feststellung der guten Beschaffenheit und Reinheit derselben von höchster Wichtigkeit. Je nach dem speciellen Zwecke der Anwendung wird concentrirte Salzsäure (spec. Gewicht 1,15 bis 1,18, Säuregehalt 30 bis 36 Procent) und verdünnte oder offic. reine Salzsäure (spec. Gewicht 1,124 bei 15° C., Säuregehalt 25 Procent) benutzt. Die gute Beschaffenheit setzt bei beiden voraus:

Farblosigkeit und vollständige Flüchtigkeit: man giebt etwas davon in ein Platin- oder Porcellanschälchen mit echter Porcellanglasur und lässt in freier Luft durch mässige Erwärmung über der einfachen Weingeistlampe langsam verdunsten — es darf kein Rückstand verbleiben. — Wenn bei Ausführung dieser Probe die ursprünglich farblose Säure beim Erwärmen, besonders gegen das Ende, sich bräunlich färbt, so deutet dies auf organische Materie, eine gelbe Färbung auf Eisengehalt. Letzterer wird unzweifelhaft nachgewiesen, wenn man die gelbe Flüssigkeit kurz vor dem völligen Eintrocknen mit wenigem Wasser aufnimmt und einen Tropfen aufgelösten Rhodankaliums oder von einer stark verdünnten Lösung von gelbem Blutlaugensalz hinzugiebt — bei Vorhandensein von Eisen bewirkt das erstere Reagens eine rothe, das zweite eine blaue Färbung.

Ein geringfügiger Gehalt der Salzsäure an organischer Materie und ebenso an Eisen ist übrigens, bei sonstiger Reinheit, in sehr vielen Untersuchungsfällen ohne allen nachtheiligen Einfluss, daher in Fällen dieser Art, welche man leicht ermessen kann, solche Säure, wenn übrigens rein, wohl benutzt werden kann.

Abwesenheit von freiem Chlor: behufs näheren Nachweises werden von der concentrirten Säure 20 Gramme mit dreimal soviel Wasser, von der offic Säure 30 Gramme mit gleichviel reinem Wasser verdünnt und hierzu etwas von einer farblosen Mischung aus schwefelsäurehaltigem Stärkeschleim und wenigen Tropfen aufgelösten Jodkaliums (vgl. S. 267) gemischt — bei Abwesenheit freien Chlors tritt keine Färbung ein; im Gegenfalle färbt sich das Gemisch violett, bläulich oder blau.

Abwesenheit von Schwefelsäure und schwefeliger Säure, welche letztere übrigens nicht gleichzeitig mit freiem Chlor vorhanden sein kann: man giebt in ein weites Glas von solcher Capacität, dass es von den darin zu vereinigenden Flüssigkeiten fast vollständig angefüllt wird, von der conc. Säure nahehin 15 Gramm, von der verdünnten doppelt soviel, darauf im

ersten Falle 45, im zweiten 30 Gramme reines Wasser und in beiden Fällen etwa 1 Gramm von einer in dem Verhältnisse von 1 : 16 bereiteten Chlorbaryumlösung, verschliesst das Gefäss luftdicht mit einem paraffingetränkten Korke und schüttelt — bei Abwesenheit von Schwefelsäure bleibt die Mischung vollständig klar, daher ungetrübt, wodurch mehrentheils auch die Abwesenheit von schwefeliger Säure bewiesen wird; im Gegenfalle entsteht bald oder nach kurzer Weile eine weisse Trübung (schwefelsaurer Baryt). Wenn letzteres eingetreten, so stelle man das wohl verschlossene Gefäss durch 24 Stunden bei Seite und giesse dann von der überstehenden klaren Flüssigkeit soviel als angeht in ein anderes Gefäss ab, worin bereits etwas von einer klaren Lösung von wenig Chlorbaryum in Chlorwasser enthalten ist — bei Anwesenheit von schwefeliger Säure wird abermals schwefelsaurer Baryt abgeschieden.

Abwesenheit von Arsen und anderen giftigen Metallen: man giebt in einen Setzkolben 60—100 Gramme von der fraglichen Säure, verdünnt dieselbe, wenn concentrirt, mit der doppelten Menge, wenn verdünnt, mit gleichviel reinem Wasser, lässt Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen, verschliesst den Kolben mit einem paraffingetränkten Korke und stellt ihn an einen mässig warmen Ort durch 24 Stunden bei Seite — bei Abwesenheit metallischer Verunreinigungen bleibt die Mischung ungetrübt oder es entsteht höchstens eine geringe weissliche Trübung durch Abscheidung von Schwefel aus dem Schwefelwasserstoff und nach längerer Zeit ein geringer ähnlicher Niederschlag. Im Gegenfalle entsteht ein gelber (auf Arsen oder Antimon oder Zinn oder Selen deutend), ein bräunlicher oder schwarzer (möglicher Weise Zinnsulfür, oder auch Schwefelkupfer, Schwefelblei, Schwefelwismuth, Schwefelquecksilber) Niederschlag, welchen man erforderlichen Falls einer nähern Prüfung unterwerfen kann (vgl. § 45, S. 84).

Eine specielle Prüfung auf Arsen (arsenige und Arsensäure), bei deren Ausführung gleichzeitig auch die Reinheit des Zinks und der Schwefelsäure nach derselben Richtung hin ermittelt wird, ist folgende: man verdünnt in einer Porcellanschaale 20—40 Gramme von der fraglichen Säure mit Wasser, trägt gebrannte Magnesia, deren Reinheit bereits erwiesen, in kleinen Portionen unter Umrühren ein, bis eine saure Reaction nicht mehr wahrgenommen wird, lässt die durch einen kleinen Ueberschuss von Magnesia etwas trübe Flüssigkeit auf dem Wasserbade, also bei einer 100° C. nicht übersteigenden Temperatur bis zur Syrupsdicke verdunsten und trägt diesen Rückstand allmälig durch die Trichterröhre in einen bereits in Thätigkeit befindlichen Wasserstoff entwickelnden Apparat (vgl. S. 75), worin also Zink und verdünnte Schwefelsäure in Wechselwirkung sich befinden, und nachdem man in geeigneter Weise (vgl. a. a. O.) von der Reinheit des auftretenden Wasserstoffgases sich überzeugt hat. Zeigt nun das Gas nach dem Eintragen der salzsauren Magnesia dasselbe negative Verhalten wie zuvor, so ist auch der Salzsäurevorrath, wovon die Säure entnommen, welche zur Bereitung der salzsauren Magnesia gedient, frei von Arsen. — Oder man nimmt den syrupigen salzsauren Magnesiarückstand mit einer zweiten gleich grossen Menge von derselben fraglichen Salzsäure auf, giebt in einen kleinen Destillirapparat, fügt dazu 10 Gramme krystallinischen Eisenchlorürs, destillirt innerhalb des Drahtnetzes die Hälfte der Flüssigkeit ab (vgl. Fig. 26, S. 89) und prüft das Destillat mit Schwefelwasserstoffwasser.

Die Salzsäure, welche bei der Prüfung mit Schwefelwasserstoffgas in der vorbeschriebenen Weise sich nach dieser Richtung hin als rein erwiesen, könnte möglicher Weise durch Zink verunreinigt und hierdurch zur Verwendung für analytische Zwecke doch untauglich sein. Um hierüber Gewissheit zu erlangen, wird die mit Schwefelwasserstoff behandelte und ungefällt gebliebene Säure behufs Austreibung allen Schwefelwasserstoffs erwärmt, darauf reines kohlensaures Natron bis zur alkalischen Reaction behutsam zugesetzt, die Mischung bis zum Sieden erhitzt, eine kurze Weile dabei erhalten und zum Erkalten hingestellt — bei Abwesenheit von Zink erscheint die alkalische Flüssigkeit ungetrübt und ohne Bodensatz. Ist jedoch ein solcher entstanden, so bedarf dieser einer nähern Prüfung, bevor man auf Zinkgehalt der betreffenden Säure schliessen könne, da jener Niederschlag auch durch die Anwesenheit einer geringen Menge erdiger Substanzen, welche die Säure aus den Aufbewahrungsgefässen aufgenommen, veranlasst sein könnte, deren Vorhandensein aber in den allermeisten Fällen die Anwendbarkeit der fraglichen Säure, wenn sonst rein, nicht

beeinträchtigt. Behufs solcher Prüfung wird die klare alkalische Flüssigkeit von dem Bodensatz abgegossen, letzterer in einen kleinen Setzkolben gegeben, durch wiederholtes Aufgiessen von reinem Wasser, Absetzen lassen und Abgiessen ausgesüsst und schliesslich in dem Kölbchen mit Salmiakgeist (von welchem man durch vorgängige Prüfung sich überzeugt, dass Schwefelammoniumflüssigkeit darin keine Trübung veranlasst) übergossen. Nach kurzer Digestion wird die ammoniakalische Mischung auf ein kleines Filter gegeben, Kölbchen und Filter mit etwas reinem Wasser ausgesüsst, dem in einem kleinen Setzkolben aufgenommenen Filtrate etwas Schwefelammoniumflüssigkeit zugefügt und der Kolben verschlossen bei Seite gestellt — bei Abwesenheit von Zink bleibt die Mischung ungetrübt, gegenfalls entsteht eine weisse Trübung und allmälig Ausscheidung eines weissen Niederschlages (Schwefelzink).

7. Schwefelwasserstoff.

7) Schwefelwasserstoff wird als Gas und in wässeriger Lösung für die Zwecke analytischer Untersuchungen sehr häufig benutzt und in ersterer Form theils unmittelbar entwickelt, theils vorräthig gehalten, in beiden Fällen unter Anwendung eigenthümlicher Apparate von verschiedenartiger Construction (vgl. Chem. Apothekerb. 1867, S. 114). In allen Fällen, wo das Gas bei der Verwendung unmittelbar entwickelt wird, ist es nothwendig, dasselbe zunächst durch Wasser strömen zu lassen (zu waschen), bevor es in die damit zu behandelnde Flüssigkeit gelangt, um es von den mechanisch fortgerissenen fremden Theilen zu befreien; bei Anwendung eines grössern Glockenapparats (vgl. a. a. O. Fig. 58) kann wohl ohne Bedenken hiervon Abstand genommen werden, obwohl auch hier die Einschiebung einer kleinen Waschvorrichtung keiner Schwierigkeit unterliegt. Das unter Anwendung von künstlichem Schwefeleisen und arsenfreier verdünnter Schwefelsäure gewonnene Gas enthält mehrentheils freies Wasserstoffgas beigemengt, daher es auch von alkalischen Flüssigkeiten nicht vollständig absorbirt wird, dies ist jedoch bei dessen Benutzung als Reagens ohne Nachtheil. Schwefelantimon und arsenfreie starke Salzsäure geben unter Anwendung von Wärme (vgl. a. a. O. Fig. 59) wasserstoffgasfreies Schwefelwasserstoffgas, letzteres erfordert aber eine sehr sorgfältige Waschung.

Die wässerige Lösung des Gases, das Schwefelwasserstoffwasser, bewahrt man in kleinen 50—60 C. C. fassenden Gefässen, welche mit paraffingetränkten Korken luftdicht verschlossen sind. Es muss klar sein, in hohem Grade den Geruch des Gases besitzen, durch Zusatz von reinem Aetzammoniak, ebenso durch eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul keinerlei Färbung und Trübung (Abwesenheit von Schwefelammonium) erleiden und beim Verdunsten in einem Platinschälchen keinen Rückstand zurücklassen.

C. Ammoniak und Ammoniumverbindungen.

8. Salmiakgeist.

8) Aetzammoniakflüssigkeit (Salmiakgeist). Man benutzt das officinelle Präparat, welches bei einem spec. Gewicht = 0,960 (15° C.) 10 Proc. Ammoniak enthält. Die gute Beschaffenheit bedingt

Farblosigkeit und vollständige Verdunstbarkeit: man giebt etwas in ein Platin-, Silber- oder Glasschälchen und lässt in der Wärme verdunsten — es darf gegen das Ende keine Färbung eintreten und schliesslich auch kein Rückstand verbleiben.

Abwesenheit übermässiger Kohlensäure: man vermischt in einem weiten Reagircylinder eine beliebige Menge von dem fraglichen Präparate mit dem gleichen Volum guten Kalkwassers — die Mischung muss ungetrübt erscheinen.

Salmiakgeist.

Abwesenheit metallischer Verunreinigungen: man giebt in einen weiten Reagircylinder nahehin 20 Gramme von dem fraglichen Präparate und lässt dann langsam Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen — es darf weder Färbung noch Fällung eintreten, und dieses auch nicht stattfinden, wenn die Flüssigkeit nachträglich langsam und unter Umschütteln in ein Kölbchen gegeben wird, worin eine Mischung aus 20 Grammen offic. reiner Salzsäure und eben so viel Wasser enthalten ist.

Abwesenheit von Schwefelsäure und von Salzsäure: man giebt in ein Becherglas zu einer beliebigen Menge (15 bis 20 Gramme) von dem fraglichen Präparate unter Umrühren mit einem Glasstabe offic. reine Salpetersäure bis zur sauren Reaction (man wird 20 bis 26 Gramme bedürfen); anderseits giebt man in je einen Reagircylinder einige Tropfen aufgelösten salpetersauren Baryts und einige Tropfen aufgelösten salpetersauren Silberoxyds, hierauf in beide etwas reines Wasser und schliesslich von der salpetersauren Ammonlösung — in keinem Falle darf eine Trübung eintreten.

Abwesenheit empyreumatischer Producte: die vorerwähnte salpetersaure Lösung, wovon nach Vornahme der soeben beschriebenen Prüfungen noch der grössere Theil übrig sein wird, darf keinen empyreumatischen Geruch wahrnehmen lassen, eine verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali ($\frac{1}{1000}$ Salz enthaltend), wovon man einige Tropfen zu einem Antheile der ersteren giebt, nicht entfärben, der Rest auch beim Verdunsten eine Färbung nicht annehmen.

Abwesenheit von Weingeist: eine beliebige Menge (30 bis 40 Gramme) von dem Präparate wird in einem Becherglase mit officineller verdünnter reiner Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt (man wird 53 bis 70 Gramm bedürfen) und die Flüssigkeit dann aus einem zweckmässigen Apparate (Fig. 4, S. 20) der Destillation unterworfen. Sobald $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ von der Flüssigkeit überdestillirt ist, wird die Destillation unterbrochen, das Destillat oder ein Theil davon durch etwas reine conc. Schwefelsäure stark angesäuert, darauf mit einigen Tropfen aufgelösten chromsauren Kalis versetzt und die Mischung erhitzt — bei Anwesenheit von Weingeist geht die gelbe Farbe in eine grüne über.

9. Kohlensaures Ammon.

9) Kohlensaures Ammon: das officinelle Präparat ist wesentlich anderthalb-kohlensaures Salz und wird behufs der Anwendung als Reagens in 6—8 Theilen reinem Wasser gelöst und die Lösung, mit eben so viel reiner Aetzammoniakflüssigkeit vermischt, als festes Salz zur Lösung verwandt. Die gute Beschaffenheit des festen Salzes bedingt

vollständige Farblosigkeit und Flüchtigkeit: letztere ergiebt sich, wenn etwas davon in einem Platin- oder Porcellanschälchen allmälig erwärmt wird — es darf kein Rückstand verbleiben.

Abwesenheit von Chlor (Chlorammonium): man löst 10 bis 15 Gramme von dem Salze in einem Setzkolben in der fünffachen Wassermenge auf, giebt etwas von der Lösung in einen Reagircylinder, säuert behutsam mit reiner Salpetersäure an und tröpfelt dann Höllensteinlösung hinzu — es muss alles klar bleiben. Eine dauernde käsige weisse Trübung würde auf Chlorammonium, eine allmälig schwärzlich werdende Trübung auf unterschwefeligsaures Salz (so z. B. wenn zur Bereitung schwefelsaures Ammon benutzt wurde) hinweisen.

Abwesenheit von Cyan (Cyanammonium): man giebt zu dem Ueberreste der wässerigen Lösung etwas offic. (folglich chloridhaltige) Eisenchlorürlösung, schüttelt eine kurze Weile und fügt dann allmälig unter Umschütteln reine Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzu — die Mischung darf nicht grünlich gefärbt erscheinen, auch nach längerer Zeit kein blauer Absatz sich bilden. — Oder man giebt zur wässerigen Lösung etwas präcipitirten Schwefel (Schwefelmilch), verschliesst das Kölbchen, digerirt den Inhalt eine Zeit lang in gelinder Wärme, filtrirt und lässt das Filtrat in einem Porcellanschälchen in mässiger Wärme verdunsten. Man nimmt den Rückstand mit wenigem Wasser auf, tröpfelt verdünnte Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzu und mischt schliesslich mittelst eines Glasstabes einen Tropfen Eisenchloridlösung ein — war Cyanammonium vorhanden gewesen, so ist Rhodanammonium ent-

standen und dieses giebt mit Eisenchlorid eine dauernde blutrothe Färbung; im Gegenfalle wird nichts ähnliches wahrgenommen.

Abwesenheit metallischer Verunreinigungen: man löst in einem Becherglase 20—30 Gramme von dem fraglichen Salze in der fünffachen Menge Wasser auf, versetzt behutsam mit offic. reiner Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction, giesst in einen Kolben über, lässt Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen, verschliesst das Gefäss luftdicht und stellt es durch 24 Stunden bei Seite — es darf nach Verlauf dieser Zeit kein farbiger Niederschlag am Boden sich angesammelt haben. Ein geringer weisslicher Bodensatz ist Schwefel, aus dem Schwefelwasserstoff abstammend.

Wenn das Präparat in Sublimirkuchen oder grösseren Fragmenten von solchen vorliegt, so schabt man mit einem Hornmesser, behufs rascherer Prüfung auf Blei (von der Anwendung bleierner Aufsatzgefässe bei der Sublimation herrührend) von der convexen Seite dieser Stücke die alleräusserste Schicht ab und übergiesst das Abgeschabte in einem Porcellanschälchen mit klarem gutem Schwefelwasserstoffwasser — bei Anwesenheit von Blei tritt eine grauschwärzliche Färbung ein.

10. Schwefelammonium.

10) Schwefelammoniumflüssigkeit, durch Einströmenlassen von Schwefelwasserstoffgas in reine Aetzammoniakflüssigkeit bis zur Sättigung (wodurch zunächst Ammoniumsulfhydrat = AmSHS entsteht) und nachträgliches Zugeben von halb oder höchstens $^2/_3$ soviel Aetzammoniakflüssigkeit, als ursprünglich genommen worden, bereitet, ist eine anfangs farblose Flüssigkeit, welche jedoch bei öfterer Berührung mit der Luft in Folge Oxydation allmälig durch Bildung von Ammon und Zweifach-Schwefelammonium gelb wird, daher in kleinen 20—30 C. C. fassenden und mit paraffingetränkten Korken luftdicht verschlossenen Gefässen aufzubewahren. Die farblose Flüssigkeit giebt beim Zusammenbringen mit einer verdünnten Säure reichlich Schwefelwasserstoffgas aus, erleidet aber dabei keine oder doch nur sehr unbedeutende weissliche Trübung; die gelbe Flüssigkeit dagegen giebt unter gleichen Verhältnissen neben Schwefelwasserstoffgas gleichzeitig auch einen reichlichen weissen Niederschlag (Schwefel), daher saure Flüssigkeiten nur nach vorgängiger Alkalescirung durch Aetzammoniak damit zusammengebracht werden dürfen.

Das durch Einwirkung der Luft gelb gewordene Reagens wird unter fortdauernder gleicher Einwirkung schliesslich wieder blässer und endlich wieder farblos, in Folge theilweisen oder vollständigen Uebergangs in schwefelig- und unterschwefeligsaures Ammon. Es ist nun im Wasserbade nicht mehr vollständig verdunstbar (der Rückstand färbt sich mit verdünnter Eisenchloridlösung vorübergehend violettroth) und giebt in Berührung mit einer verdünnten Säure nur noch wenig oder kein Schwefelwasserstoffgas aus, ist somit als Reagens unbrauchbar. Letzteres ist auch der Fall, wenn die Schwefelammoniumflüssigkeit bei allmäliger Zugabe einer verdünnten Säure bis zur sauren Reaction eine farbige Fällung (gelbe, orange oder schwarze), welche auf Metallgehalt hinweist, erleidet, und ebenso, wenn dieselbe, mit Gyps- und Bittersalzlösung zusammengebracht, darin weisse Trübungen veranlasst — das erstere Reagens deutet in solchem Falle auf einen Gehalt an kohlensaurem Ammon, das letztere auf freies Ammoniak hin.

D. Kaliumverbindungen.

11. Aetzkali.

11) Kalihydrat oder Aetzkali wird in wässeriger Lösung (Aetzkalilauge nahehin 28 Proc. wasserleeres Kali oder Kaliumoxyd = 33,33 Proc. Kalihydrat enthaltend, spec. Gewicht 1,33) als Reagens benutzt, mehrentheils jedoch das Natronhydrat, weil leichter reiner zu erhalten,

demselben substituirt. Die gute Beschaffenheit zu analytischen Zwecken wird in gleicher Weise wie bei diesem letzteren festgestellt (vgl. No. 15). Dasselbe gilt vom kohlensauren Kali.

12. Zweifach-kohlensaures Kali.

12) Zweifach-kohlensaures Kali. Das gut beschaffene Salz erscheint als farblose, wasserklare, luftbeständige Krystalle, ist in 5 Theilen kalten Wassers vollständig löslich zu einer klaren Flüssigkeit von schwach alkalischer Reaction, welche Gypslösung und verdünnte Bittersalzlösung augenblicklich nicht trübt. Wird die wässerige Lösung unter Umrühren mit einem Glasstab allmälig mit offic. reiner Salpetersäure bis zur sauren Reaction versetzt, so muss die Flüssigkeit nach wie vor klar erscheinen und auch nach längerer Zeit keine Trübung wahrnehmen lassen (eine allmälig eintretende weisslichgelbe Trübung, Schwefel, würde auf einen Gehalt an unterschwefeligsaurem Salze hinweisen).

Behufs weiterer Prüfung wird von der vorerwähnten klaren sauren Flüssigkeit etwas in zwei Reagircylinder gegeben und zu der einen Portion einige Tropfen aufgelösten salpetersauren Baryts, zu der andern einige Tropfen aufgelösten salpetersauren Silberoxyds gegeben — es darf in keiner Probe eine weisse Trübung eintreten (Abwesenheit von schwefelsaurem Kali und von Chlorkalium). — Durch einen geringfügigen Gehalt an dem einen und dem andern von den genannten fremden Salzen, an einer bei Vornahme der eben beschriebenen Prüfungen eintretenden geringfügigen weissen Trübung erkennbar, wird übrigens die Anwendung solchen zweifach-kohlensauren Kalis, bei sonstiger Reinheit, als Reagens nicht beeinträchtigt.

Wenn die in der silberhaltigen Mischung sich einstellende weisse Trübung allmälig in eine schwärzlichgraue übergeht, so ist diese Erscheinung ein weiterer Beweis für das Vorhandensein von unterschwefeligsaurem Salze. Ist jedoch nach dieser Richtung hin keine Reaction eingetreten, so kann der Rest von der salpetersauren Flüssigkeit zur Prüfung auf schwefelige Säure verwandt werden. Man giebt zu diesem Zwecke etwas Stärkeschleim in ein Kelchglas, mischt mit einem Glasstabe einige Tropfen aufgelösten jodsauren Kalis hinzu und tröpfelt dann unter Umrühren von der vorerwähnten Lösung ein, und zwar bald nach der Bereitung, — bei Vorhandensein von schwefeliger Säure entsteht eine violette oder blaue Färbung; gegenfalls bleibt solche Reaction aus.

Es erübrigt nur noch, das fragliche Präparat, nachdem es als frei von unterschwefeliger und von schwefeliger Säure sich ergeben, auf metallische Verunreinigungen zu prüfen. Man löst 10—15 Gramme davon in einem Becherglase in der fünffachen Menge reinen Wassers auf, giebt unter Umrühren mit einem Glasstabe offic. reine verdünnte Schwefelsäure allmälig bis zur sauren Reaction hinzu, giesst die saure Flüssigkeit in einen Setzkolben über, lässt Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen, verschliesst hierauf das Gefäss luftdicht und stellt es durch 24 Stunden bei Seite. Es darf weder bald noch nach Verlauf dieser Zeit eine farbige Fällung sich zeigen, solche auch nicht eintreten, wenn die saure schwefelwasserstoffhaltige Mischung nachträglich mit reinem Salmiakgeist alkalisch gemacht wird. — Behufs specieller Prüfung auf Arsen (arsenige und Arsensäure) kann man, bei Abwesenheit von Chlorkalium, auch folgendermaassen zu Werke gehen: man macht die schwefelsaure Flüssigkeit durch stärkeren Zusatz von Schwefelsäure stark sauer, giebt dieselbe in eine Porcellanschaale, fügt ein bohnengrosses Stückchen schwefeligsaures Natron hinzu, lässt bis fast zur Trockene verdunsten, übergiesst den Rückstand mit doppelt so viel offic. reiner Salzsäure, als von dem Salze in Untersuchung genommen, rührt wohl um, lässt absetzen, giesst die Flüssigkeit in einen kleinen Destillirkolben über, destillirt die Hälfte oder darüber ab (vgl. S. 31, Fig. 8) und prüft das Destillat mit klarem gutem Schwefelwasserstoffwasser.

Soll zweifach-kohlensaures Kali, welches bei der Prüfung als schwefeligsäurehaltig sich ergeben, der eben beschriebenen speciellen Prüfung auf Arsen unterworfen werden, so ist bei Ausführung dieser Prüfung der vermerkte Zusatz von schwefeligsaurem Natron selbstverständlich überflüssig. Enthält jedoch das fragliche Präparat unterschwefeligsaures Salz, so wird beim Erwärmen der über-

sauren schwefelsauren Lösung Schwefel abgeschieden und bei etwa vorhandenem oxydirtem Arsen gleichzeitig auch Schwefelarsen, so dass in solchem Falle der Arsengehalt leicht übersehen werden kann. Um diesem Irrthum zu entgehen, wird in dem berührten Falle der übersauren schwefelsauren Flüssigkeit zunächst Salpetersäure zugegeben, diese dann wieder vollständig abgedunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, nach Zugabe von schwefeligsaurem Natron wiederum abgedunstet und dann weiter wie oben angegeben verfahren. — Oder man versetzt die saure schwefelsaure Flüssigkeit, um das unterschwefeligsaure Salz zu zerstören, zunächst mit etwas schwefelsaurer Eisenoxydlösung, lässt verdunsten, nimmt mit einem Uebermaasse von einer Lösung von reinem Eisenchlorür in reiner Salzsäure auf, unterwirft das Gemisch der Destillation und prüft das Destillat mit Schwefelwasserstoffwasser.

13. Salpetersaures Kali.

13) **Salpetersaures Kali** wird als Oxydationsmittel benutzt, namentlich bei Ausführung des von Wöhler zur Ausmittelung von Arsen und anderen giftigen Metallen vorgeschlagenen Verfahrens. Es ist daher wichtig, dass man vor dessen Anwendung zu dem genannten Zwecke sich von dessen Reinheit überzeuge. Dies kann folgendermaassen geschehen:

Man giebt 15 Gramme von dem fraglichen Salze in einen Setzkolben, übergiesst mit der vierfachen Menge reinen Wassers und erwärmt unter Umschütteln — die Lösung muss vollständig vor sich gehen.

Man giebt etwas von dieser Lösung in einen weiten Reagircylinder, darauf etwas aufgelöstes kohlensaures Natron und erwärmt — die Mischung muss klar bleiben (Abwesenheit zunächst von Erdsalzen).

Man vertheilt etwas von der Lösung in zwei Reagircylinder, verdünnt beide Proben mit etwas reinem Wasser, giebt zu beiden einige Tropfen reiner Salpetersäure, darauf zu der einen einige Tropfen aufgelösten salpetersauren Baryts, zu der andern aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd — in keinem Falle darf eine Trübung eintreten (Abwesenheit von schwefelsaurem Kali und von Chlorkalium).

Man verdünnt den übrigen grössern Antheil von der wässerigen Lösung des Salzes mit gleichviel reinem Wasser, lässt Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen und stellt das Gefäss wohl verschlossen durch 24 Stunden bei Seite — es darf weder Trübung noch Fällung stattfinden (Abwesenheit von Metallen).

Behufs specieller Prüfung auf Arsen giebt man 15 Gramme von dem chlorfreien Salze in eine Platin- oder Porcellanschaale mit echter Porcellanglasur, darauf 20 Gramme dreifach-gewässerte reine Schwefelsäure, erwärmt bis zur Austreibung aller Salpetersäure, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, fügt ein bohnengrosses Stückchen schwefeligsaures Natron hinzu u. s. w., wie oben bei No. 12 angegeben; oder man trägt die salpetersäurefreie schwefelsaure Flüssigkeit, ohne vorgängige Behandlung mit schwefeligsaurem Natron, allmälig in einen in Thätigkeit befindlichen Marsh'schen Apparat ein und prüft das nun auftretende Gas (vgl. S. 96). — Oder endlich man nimmt den schwefelsauren Rückstand nach Austreibung aller Salpetersäure mit einer reichlichen Menge offic. reiner Salzsäure auf, giebt etwas reines Eisenchlorür hinzu, destillirt in der mehrfach beschriebenen Weise einen Theil der Flüssigkeit ab und prüft das Destillat mit gutem Schwefelwasserstoffwasser.

14. Chlorsaures Kali.

14) **Chlorsaures Kali** wird in Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure als Oxydationsmittel benutzt und muss zu diesem Zwecke durchaus frei sein von metallischen Verunreinigungen, was durch nachstehende Prüfungen festgestellt wird.

Man übergiesst in einem Setzkolben 10—15 Gramme von dem fraglichen Salze mit der fünfzehnfachen Menge reinen Wassers, erwärmt bis zur vollständigen Lösung und lässt erkalten. Die klare Flüssigkeit muss gegen Reagenspapiere sich vollkommen neutral verhalten und, in etwas von einer verdünnten Höllensteinlösung getröpfelt, darin keine farbige Trübung und noch weniger eine farbige Fällung veranlassen (eine etwaige geringfügige weisse Trübung deutet

auf einen geringen Gehalt an Chlorkalium, welcher der Anwendung keinen Eintrag thut). Man lässt in die Lösung Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen, verschliesst dann das Gefäss mit einem paraffingetränkten Korke luftdicht und stellt es durch 24 Stunden bei Seite — es darf keinerlei Trübung und noch weniger ein Niederschlag sich einstellen (eine sehr allmälig eintretende geringe weissliche Trübung rührt von ausgeschiedenem Schwefel aus dem Reagens her, eine reichliche derartige Trübung dagegen würde auf Zinkgehalt hinweisen).

Man kann eine specielle Prüfung auf Arsen auch folgendermaassen ausführen: man giebt 10 Gramme von dem fraglichen Salze in eine Platinschaale, mischt 1 Gramm wasserleeres reines kohlensaures Natron hinzu, erhitzt das Gemisch über der Weingeist- oder Gaslampe bis zum Schmelzen und steigert die Temperatur allmälig bis zur vollständigen Austreibung allen Sauerstoffs. Man lässt erkalten, giebt den zerriebenen Rückstand in einen kleinen Destillirkolben, fügt 30 Gramme offic. Eisenchlorürlösung und 30 Gramme reine dreifach-gewässerte Schwefelsäure hinzu, destillirt in der S. 89 (Fig. 26) beschriebenen Weise einen Theil der Flüssigkeit ab, unter Anwendung einer Vorlage, worin etwas Wasser vorgeschlagen, und prüft das Destillat mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers.

E. Natriumverbindungen.

15. Aetznatron.

15 Natronhydrat oder Aetznatron wird in concentrirter wässeriger Lösung (*Liquor Natri caustici* Ph. Germ. 1872, Aetznatronlauge, spec. Gewicht = 1,334, Natrongehalt 24 Procent = 31 Procent Natronhydrat) und in verdünnter Lösung (spec. Gewicht = 1,15, Natrongehalt 10 Procent) als Reagens benutzt. Bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen genügt mehrentheils die letztere Lösung; dieselbe ist farblos und wird in Gläsern von 50 bis 60 C. C. Capacität, welche mit paraffingetränkten Korkstöpseln verschlossen werden, aufbewahrt. Die gute Beschaffenheit des Präparats ergiebt sich aus nachstehendem Verhalten:

In gutes Schwefelwasserstoffwasser gegeben, bewirkt es weder bald noch nach längerer Zeit, wobei die Mischung verschlossen bei Seite gestellt wird, irgend welche Trübung oder Fällung (Abwesenheit von Blei, Kupfer, Zink);

In etwas von einer verdünnten Lösung von Bleizucker getröpfelt, bewirkt es zunächst eine weisse Trübung, welche bei weiterem Zusatze wieder verschwindet, ohne etwas Schwarzes zurückzulassen (Abwesenheit von Schwefelnatrium).

Man wägt in einem Becherglase 30 Gramme offic. reine Salpetersäure und giebt dazu allmälig unter Umrühren mit einem Glasstabe nahehin 40 Gramme von der fraglichen verdünnten Aetznatronlösung oder etwas weniger als halb soviel von der concentrirten, so dass die Mischung noch merklich sauer reagirt — es darf während des Eintragens nur geringe Gasentwickelung sich wahrnehmen lassen (Abwesenheit übermässiger Kohlensäure). Auch muss die gewonnene salpetersaure Flüssigkeit ungetrübt erscheinen und bleiben (Abwesenheit von unterschwefeligsaurem Salze) und beim Eintröpfeln in etwas dünnen Stärkeschleim, wozu vorgängig einige Tropfen aufgelösten jodsauren Kalis gegeben worden, keine violette oder blaue Färbung hervorrufen (Abwesenheit von schwefeligsaurem Salze), und ebenso auch nicht beim Eintröpfeln in dünnen Stärkeschleim, welcher vorgängig mit einem Tropfen aufgelösten salpetrigsauren Kalis versetzt worden (Abwesenheit von Jodalkalimetall).

Die übrige salpetersaure Flüssigkeit wird in einem Platinschälchen bis zur Trockene verdunstet und der Rückstand mit reinem Wasser aufgenommen — es darf nichts unaufgelöstes zurückbleiben. Ein solcher Rückstand kann Kieselsäure, welche allerdings die Anwendung des Reagens nicht beeinträchtigt, aber auch Zinn- und Antimonsäure sein, welche die Anwendung ausschliessen würden.

Man macht die zuletzt gewonnene klare oder klar filtrirte Lösung durch etwas reine Salpetersäure sauer, vertheilt dieselbe in drei Reagircylinder und prüft mit

Aetzammoniak in Ueberschuss — eine stattfindende Trübung würde auf Thonerdegehalt hinweisen;

aufgelöstem salpetersaurem Baryt: eine Trübung giebt Schwefelsäure zu erkennen;

aufgelöstem salpetersaurem Silberoxyd: ein weisser käsiger Niederschlag verräth einen Gehalt an Chlornatrium.

Diese drei letzteren fremden Substanzen (Thonerde, schwefelsaures Natron, Chlornatrium), wenn sie nur spurweis vorhanden sind, thun bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen in den meisten Fällen, welche leicht zu ermessen sind, der Anwendbarkeit des Reagens keinen Eintrag.

Es erübrigt noch die Abwesenheit von Arsen (arsenige und Arsensäure) nachzuweisen, dessen Vorhandensein die Anwendung der betreffenden Aetznatronflüssigkeit als Reagens durchaus ausschliesst. Zu diesem Zwecke werden 40 Gramme von der concentrirten oder doppelt soviel von der verdünnten Lauge zunächst behutsam mit als rein erkannter offic. Salzsäure fast neutralisirt, so dass noch eine schwache alkalische Reaction verbleibt; die Flüssigkeit wird dann zur Trockene verdunstet, der Rückstand mit einer gleich grossen Portion von derselben Salzsäure aufgenommen, die Flüssigkeit nach Zugabe einer angemessenen Menge reinen Eisenchlorürs in der S. 89 beschriebenen Weise abdestillirt, das Destillat mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers versetzt und das Gefäss mit der Mischung wohl verschlossen bei Seite gestellt. Es darf weder gelbe Trübung noch ähnliche Fällung sich zeigen. — Oder man giebt von der fraglichen Aetznatronflüssigkeit die angegebene Menge in ein Becherglas, verdünnt die conc. Lauge mit gleichviel Wasser, fügt unter Umrühren mit einem Glasstabe behutsam offic. reine Salzsäure bis zur stark sauren Reaction hinzu, giesst die Mischung in einen Setzkolben über, lässt Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen, verschliesst den Kolben luftdicht und stellt denselben an einem warmen Ort durch 24 Stunden bei Seite — es darf kein flockiger gelber Niederschlag sich einstellen, höchstens nur eine schwache weissliche Trübung (ausgeschiedener Schwefel aus dem Schwefelwasserstoff) sich zeigen. — Hat sich aber ein farbiger Bodensatz gebildet, so muss derselbe einer weitern speciellen Prüfung auf Arsengehalt unterworfen und zu diesem Zwecke, nach Abguss der überstehenden Flüssigkeit, in einem kleinen Filter gesammelt werden. Nach Abfluss aller Flüssigkeit wird das Filter nebst Inhalt in einen kleinen Destillirkolben gegeben, eine angemessene Menge (30—40 C. C.) einer Mischung aus gleichen Gewichtstheilen offic. reiner Salzsäure und reiner dreifach-gewässerter Schwefelsäure aufgegossen, darauf noch ein wenig sublimirtes Eisenchlorid hinzugefügt, $^1/_4$ bis $^1/_3$ von der gesammten Flüssigkeit in der vorbeschriebenen Weise abdestillirt u. s. w. wie im Vorhergehenden. War in dem also behandelten farbigen Niederschlage Schwefelarsen enthalten gewesen, so ist Chlorarsen verdampft und das Destillat giebt nun mit Schwefelwasserstoffwasser eine rein gelbe Trübung.

16) Kohlensaures Natron wird sowohl wasserleer als auch krystallisirt und in gesättigter wässeriger Lösung benutzt. Behufs Nachweises der Reinheit und Anwendbarkeit bei forensisch-chemischen Untersuchungen verfährt man folgendermaassen:

16. Kohlensaures Natron.

Man übergiesst in einem Setzkolben von dem wasserleeren Salze 20 Gramme, von dem krystallisirten 60 Gramme mit 120 C. C. reinen Wassers und erwärmt — die Auflösung muss vollständig geschehen und eine klare Flüssigkeit liefern, höchstens durch einige Staubtheilchen getrübt.

Man giesst einen geringen Theil von der Lösung in ein Becherglas ab, versetzt mit offic. reiner Salpetersäure bis zur sauren Reaction, vertheilt die Flüssigkeit in zwei Reagircylinder und giebt zu der einen Portion einige Tropfen aufgelösten salpetersauren Baryts, zu der andern einige Tropfen aufgelösten salpetersauren Silberoxyds — in keinem Falle darf eine Trübung und noch weniger eine Fällung eintreten (Abwesenheit von schwefelsaurem Natron und von Chlornatrium).

Man giebt zu dem übrigen grössern Theile von der Lösung tropfenweise reine dreifach-gewässerte Schwefelsäure, bis ein Aufbrausen nicht mehr statt findet und die Mischung sauer reagirt — die Flüssigkeit muss klar erscheinen

und auch nach längerer Zeit eine Trübung sich nicht einstellen (Abwesenheit von unterschwefeligsaurem Salze).

Man giebt etwas von der sauren Flüssigkeit unmittelbar nach geschehener Ansäuerung tropfenweise in dünnen Stärkeschleim, wozu vorher einige Tropfen aufgelösten jodsauren Kalis zugemischt worden sind, — es darf keine violette oder blaue Färbung eintreten (Abwesenheit von schwefeligsaurem Salze, sofern vorgängig die Abwesenheit von unterschwefeligsaurem Salze sich herausgestellt).

Man giebt einige C. C. von der schwefelsauren Flüssigkeit in ein Kelchglas, rührt eine reichliche Messerspitze voll reines krystallinisches schwefelsaures Eisenoxydul mit einem Glasstabe ein und lässt schliesslich reine conc. Schwefelsäure, dem Volum nach soviel als die Flüssigkeit beträgt, behutsam einfliessen — es darf zwischen beiden Flüssigkeitsschichten keine farbige Zone sich zeigen (Abwesenheit von Salpetersäure).

In den in dem Setzkolben verbliebenen grössern Antheil von der schwefelsauren Lösung wird, nach vorgängiger Erwärmung auf 60 bis 70° C., Schwefelwasserstoffgas langsam und durch längere Zeit einströmen gelassen, darauf der Kolben luftdicht verschlossen und durch 24 Stunden bei Seite gestellt — es darf nach Verlauf dieser Zeit nichts von einem flockigen gelben Niederschlage sich wahrnehmen lassen (Abwesenheit von Arsen). — Oder man giebt den gesammten Rest von der sauren schwefelsauren Flüssigkeit, sofern das Salz als chlorfrei sich herausstellt, in eine Porcellanschaale, fügt dazu ein bohnengrosses Stückchen schwefeligsaures Natron, lässt bis fast zur Trockene verdunsten, übergiesst den Rückstand mit doppelt soviel offic. reiner Salzsäure, als von dem wasserleeren Salze in Untersuchung genommen, rührt wohl um, lässt absetzen, giesst die Flüssigkeit in einen kleinen Destillirkolben über, destillirt die Hälfte oder darüber ab (vgl. S. 89, Fig. 26) und prüft das Destillat mit Schwefelwasserstoffwasser. — Oder endlich man giebt die schwefelsaure Flüssigkeit ohne vorgängige Behandlung mit schwefeligsaurem Natron allmälig in einen bereits in Thätigkeit befindlichen Marsh'schen Apparat, nachdem man sich vorher von der Reinheit des auftretenden Gases überzeugt, und prüft das nun erfolgende Gas (vgl. S. 91).

17. Salpetersaures Natron.

17) Salpetersaures Natron wird in Gemeinschaft mit wasserleerem kohlensaurem Natron als Oxydationsmittel auf trockenem Wege (vgl. S. 86) benutzt. Ein zu diesem Zwecke anwendbares Salz muss folgendes Verhalten darbieten:

10 Gramme davon in einem Setzkolben mit der doppelten Menge reinen Wassers übergossen und geschüttelt, werden vollständig zu einer klaren Flüssigkeit gelöst, welche blaues und rothes Lackmuspapier unverändert lässt.

Man giebt etwas von der Lösung in einen Reagircylinder, fügt von einer Auflösung von reinem kohlensauren Natron hinzu und erwärmt — das Gemisch muss klar bleiben (Abwesenheit von Erdsalzen).

Man giebt ein wenig von der Auflösung in ein kleines Becherglas, säuert mit offic. reiner Salpetersäure an, vertheilt die Mischung in zwei Reagircylinder und giebt zu der einen Probe einige Tropfen aufgelösten Barytsalzes, zu der andern einige Tropfen aufgelösten Silbersalzes — beide Proben müssen hierbei ungetrübt bleiben (Abwesenheit von Schwefelsäure und Salzsäure).

Man giebt den Rest von der wässerigen Lösung des fraglichen Salzes in ein Kelchglas, mischt ein gleiches Volum von einer verdünnten schwefelsäurehaltigen Stärkelösung hinzu und rührt mit einem Glasstabe behutsam um — eine eintretende violette oder blaue Färbung weist auf gleichzeitige Anwesenheit entweder von Jodnatrium und jodsaurem Natron oder von Jodnatrium und salpetrigsaurem Natron hin. Bei nicht eintretender Reaction vertheilt man die ungefärbt gebliebene Mischung in zwei Kelchgläser, versetzt die eine Portion mit einem Tropfen aufgelösten salpetrigsauren Kalis (eine blaue Färbung würde für die Anwesenheit von Jodnatrium zeugen), die andere tropfenweise mit Schwefelwasserstoffwasser (eine röthliche, violette oder blaue Färbung würde auf jodsaures Salz hinweisen).

Man löst abermals 10 Gramme von dem Salze in einem Setzkolben in der zehnfachen Menge heissen Wassers auf, lässt langsam Schwefelwasserstoffgas durch längere Zeit einströmen, verschliesst dann das Gefäss luftdicht und stellt

es durch 24 Stunden bei Seite — es darf keine farbige Trübung und nach Verlauf der Zeit kein farbiger Niederschlag sich einstellen (Abwesenheit von giftigen Metallen). — Eine weissliche Trübung rührt von ausgeschiedenem Schwefel aus dem Reagens her und zwar ganz besonders, wenn das Salz vorgängig als salpetrigsäure- oder jodsäurehaltig sich erwiesen. Ist aber letzteres nicht der Fall, die weisse Trübung aber nichts desto weniger verhältnissmässig erheblich, so könnte das fragliche Salz möglicher Weise mit einem Zinksalz verunreinigt sein, und bedarf daher in solchem Falle einer näheren Prüfung nach dieser Richtung hin.

Die specielle Prüfung auf Arsengehalt kann auf die Weise geschehen, dass man 15 Gramme von dem fraglichen Salze in einem Porcellanschälchen mit echter Porcellanglasur mit 25 Grammen reiner dreifach-gewässerter Schwefelsäure übergiesst, die Mischung in freier Luft erwärmt, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist, den Rückstand mit Wasser aufnimmt, die Lösung entweder nach vorgängiger Behandlung mit schwefeligsaurem Natron (vgl. S. 102) mit Salzsäure destillirt u. s. w., oder unmittelbar in einen in Thätigkeit befindlichen Marsh'schen Apparat behutsam einträgt u. s. w. (vgl. S. 280). — Oder endlich man nimmt den schwefelsauren Rückstand mit offic. reiner Salzsäure auf, giebt die salzsaure Lösung in einen kleinen Destillirkolben, fügt eine angemessene Menge geprüften Eisenchlorürs hinzu, destillirt einen Theil der Flüssigkeit in der beschriebenen Weise ab und prüft das Destillat mit gutem Schwefelwasserstoffwasser.

18. Schwefelnatrium.

18) Schwefelnatrium kommt vor in wasserhaltigen farblosen Krystallen (NaS 9 HO), welche in einem weitmündigen Glase mit gut schliessendem und mit Paraffin überstrichenem Glasstöpsel aufbewahrt werden. Behufs der Anwendung als Reagens wird ein Gewichtstheil des Präparats in einem Glase mit nahehin der sechsfachen Menge klaren Schwefelwasserstoffwassers übergossen, das Glas mit einem paraffingetränkten Korke verschlossen, und durch Schütteln die Auflösung befördert. Diese ist farblos, wird aber bei öfterer Berührung mit der Luft allmälig gelb, giebt beim Eintröpfeln in etwas stark verdünnte reine Schwefelsäure reichlich Schwefelwasserstoffgas aus und veranlasst eine weisse Trübung, besonders das gelblich gewordene Reagens, in keinem Falle darf aber solche farbig (gelb, orange, schwarz) erscheinen. Es dient wesentlich zur Trennung von darin löslichen Schwefelmetallniederschlägen (Schwefelarsen, Schwefelzinn, Schwefelantimon, Schwefelgold) von den unlöslichen (Schwefelcadmium, Schwefelkupfer, Schwefelblei, Schwefelwismuth, Schwefelquecksilber, Schwefelsilber), wenn von beiden Arten in einem durch Schwefelwasserstoff in einer sauren Flüssigkeit bewirkten Niederschlage enthalten ist.

F. Magnesium und Magnesiumverbindungen.

19. Magnesium.

19) Magnesiummetall. Dieses Metall kann in Form von Band oder Draht bei forensisch-chemischen Untersuchungen Anwendung finden, muss zu diesem Behufe beim Zusammenbringen mit einem Uebermaas von stark verdünnter (1 : 30) reiner Schwefelsäure ohne Rückstand verschwinden und dabei vollkommen reines Wasserstoffgas ausgeben. Um dieses zu constatiren bedient man sich eines dem durch Fig. 27 (S. 90) dargestellten ähnlichen Marsh'schen Apparats, jedoch in allen Theilen von geringerer Dimension.

In den Setzkolben werden zunächst Bruchstücke (½ bis 1 Gramm) von dem fraglichen Metalle gegeben, der Kolben zu ¾ mit reinem Wasser gefüllt,

hierauf mit dem beschickten Stöpsel versehen und bei geschlossenem Hahne durch die Trichterröhre in einzelnen Pausen allmälig das fünfundzwanzigfache vom angewandten Metall an offic. verdünnter reiner Schwefelsäure eingetragen. Man lässt das Gas eine Zeit lang durch die verdünnte (1 : 100) Höllensteinlösung strömen — es darf keine schwärzliche Trübung eintreten —, sodann wird der Hahn behutsam geöffnet, das austretende Gas entzündet und eine Porcellanplatte gegen die Wasserstoffflamme gehalten — es darf auf letzterer kein sichtbarer Flecken entstehen —, schliesslich auch, nachdem alle Säure eingetragen, nichts ungelöstes in dem Kolben verbleiben, diese Lösung auch weder bei der Uebersättigung mit kohlensaurem Ammon, noch bei weiterem Zusatze von Schwefelammonium eine Trübung erleiden. Durch alles dieses ist die Abwesenheit sowohl von Silicium, Schwefel und Phosphor als auch von allen störenden Metallen in dem Magnesium nachgewiesen.

Wenn es nur um eine allgemeine Prüfung, d. h. um Feststellung der Abwesenheit der hier in Betracht kommenden störenden Elemente zu thun, so gelangt man auf kürzerem Wege zu gleichem Resultate, indem man einen mit verdünnter Höllensteinlösung benässten Streifen Pergamentpapiers innerhalb des auftretenden Gases verweilen lässt, wie in Bezug auf Zinkprüfung unter No. 23 näher beschrieben ist.

20. Magnesia.

20) Gebrannte Magnesia kann in einzelnen Fällen forensisch-chemischer Untersuchung (S. 114 u. 256) in Anwendung kommen und bedarf in solchem Falle einer vorgängigen Prüfung auf Schwefelsäure, Salzsäure und Metalle. Diese wird folgendermaassen ausgeführt:

Man giebt 3 bis 4 Gramme von dem fraglichen Präparate in einen Setzkolben, übergiesst mit 50 bis 60 C. C. reinem Wasser, schüttelt eine Zeit lang heftig untereinander, lässt dann absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit auf ein Filter, säuert das Filtrat mit etwas reiner Salpetersäure an, vertheilt die Mischung in zwei Reagircylinder und fügt zu der einen Portion etwas aufgelösten salpetersauren Baryt, zu der andern einige Tropfen Höllensteinlösung — in keinem Falle darf eine Trübung eintreten. Eine weisse Trübung im ersten Falle würde auf einen Rückhalt an Schwefelsäure, im zweiten Falle auf einen Rückhalt an Salzsäure hinweisen, welche beide in den meisten Fällen zwar ohne Nachtheil sind, aber doch in Fällen, wo es sich um den Nachweis dieser Säuren handelt (vgl. S. 30), selbstverständlich durchaus vermieden werden müssen.

Zu dem im Kolben verbliebenen Magnesiabrei giebt man unter Umschütteln tropfenweise reine dreifach-gewässerte Schwefelsäure, bis eine stark saure Reaction eingetreten — die Lösung muss vollständig oder doch mit nur äusserst geringem Rückstande vor sich gehen. Dieselbe wird, wenn etwas getrübt erscheinend, absetzen gelassen, die überstehende klare Flüssigkeit sorgfältig in einen andern Setzkolben abgegossen, von Neuem etwas reines Wasser auf den Bodensatz (α) gegeben, wiederum klar absetzen gelassen, die klare Flüssigkeit der vorhergehenden zugefügt, das Ganze bis auf 60 bis 70° C. erwärmt und langsam und längere Zeit Schwefelwasserstoffgas einströmen gelassen. Das Gefäss wird hierauf luftdicht verschlossen und durch 24 Stunden bei Seite gestellt — es darf eine farbige Trübung nicht eintreten und noch weniger eine Fällung, und letztere auch dann nicht, wenn zu der ungetrübten Flüssigkeit zunächst aufgelöstes kohlensaures Ammon bis zur alkalischen Reaction und darauf ein wenig Schwefelammoniumflüssigkeit zugegeben wird (eine weisse Fällung in letzterem Falle weist auf Zinkgehalt hin und bedarf einer näheren Prüfung nach dieser Richtung). — Der etwaige Bodensatz α ist mehrentheils Kieselsäure und behält in solchem Falle beim Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser die weisse Farbe bei. Findet jedoch eine Schwärzung statt, so bedarf dieser Bodensatz einer näheren Prüfung auf Blei.

Eine specielle Prüfung der Magnesia auf Arsen kann auf die Weise geschehen, dass man die mittelst eines Uebermaasses von reiner verdünnter Schwefelsäure bewirkte Lösung in einen in Thätigkeit befindlichen Marsh'schen Apparat einträgt und das nun auftretende Gas in geeigneter Weise prüft. — Oder man übergiesst in einem Destillirkolben etwa 5 Gramm von dem Präparate langsam mit der fünfzehnfachen Menge offic. reiner Salzsäure oder der zehnfachen Menge eines Gemisches aus gleichviel offic. reiner Salzsäure und reiner

dreifach-gewässerter Schwefelsäure, giebt einige Gramme geprüften Eisenchlorürs hinzu, destillirt nahehin $1/_3$ bis $1/_2$ der Flüssigkeit ab und prüft das Destillat mit gutem Schwefelwasserstoffwasser.

G. Eisenverbindungen.

21) Eisenchlorür wird in der Form des offic. Präparats (*Ferrum chloratum* Ph. Germ. 1872) bei Versuchen zur Prüfung auf Arsen (Arsensäure) in gewissen Fällen (vgl. S. 103 u. 106) benutzt, muss daher, wenn nicht unter Benutzung als rein erkannter Materialien selbst bereitet, vor solcher Anwendung einer Prüfung nach solcher Richtung hin unterworfen werden, was am kürzesten in folgender Weise geschehen kann.

21. Eisenchlorür.

Man giebt 15 Gramme von dem Präparate in einen kleinen Destillirkolben, fügt 50 Gramme offic. reine Salzsäure hinzu, befördert durch Umschütteln die Auflösung, destillirt in geeigneter Weise (vgl. S. 89, Fig. 26) die Hälfte von der Flüssigkeit ab und vermischt das Destillat mit dem doppelten Volum guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf auch nach längerer Zeit keine gelbe Trübung und noch weniger ein ähnlicher Niederschlag sich einstellen.

22) Eisenchlorid wird ebenfalls in gewissen Fällen zum Nachweisen von Arsen (metallischem und geschwefeltem Arsen) benutzt (vgl. S. 87 u. 83) und zwar am zweckmässigsten in der Form des sublimirten Präparats (*Ferrum sesquichloratum sublimatum*). Auch hier darf bei Verwendung eines käuflich acquirirten Präparats die vorgängige Prüfung desselben nicht unterlassen werden. Man verfährt zu diesem Behufe in nachstehender Weise:

22. Eisenchlorid.

In einen kleinen Destillirkolben von angemessener Capacität werden zunächst je 10 Gramme von dem fraglichen sublimirten Eisenchlorid und von einem als rein erkannten Eisenchlorür (No. 21) und darauf 40—50 Gramme offic. reine Salzsäure gegeben. Durch Umschütteln wird die Lösung befördert, der Kolben darauf mit dem beschickten Stöpsel versehen und aus dem Drahtnetze über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge nahehin die Hälfte von der Flüssigkeit abdestillirt (vgl. S. 89, Fig. 26). Das Destillat wird mit dem doppelten Volum klaren guten Schwefelwasserstoffwassers gemischt und das Gefäss verschlossen durch einige Zeit bei Seite gestellt — es darf keine gelbe Trübung sich zeigen.

Die Prüfung des Eisenchlorids kann übrigens leicht mit der des Eisenchlorürs verbunden werden. Hat sich nämlich letzteres bei Vornahme der unter No. 21 beschriebenen Prüfung als arsenfrei ergeben, so werden 10 Gramme von dem fraglichen Eisenchlorid in einem Setzkolben mit 30 Grammen offic. reiner Salzsäure übergossen, durch Umschütteln die Lösung befördert, diese dann durch die Trichterröhre in den Kolben, worin die Lösung des als rein befundenen Eisenchlorürs zurückgeblieben, eingetragen, die Destillation wiederholt u. s. w.

H. Zink und Kupfer.

23) Zink wird bei forensisch-chemischen Untersuchungen hauptsächlich im Marsh'schen Apparate bei Prüfungen auf Arsen, Antimon, Phosphor benutzt, muss also, soll es zu solchen Zwecken dienen, selbst durchaus frei sein sowohl von den genannten Stoffen, als auch von Schwefel, welcher letztere, auch bei sonstiger Reinheit des Zinks, die zu erzielenden Reactionen stören würde und hierdurch zu falschem Schlusse Veranlassung

23. Zink.

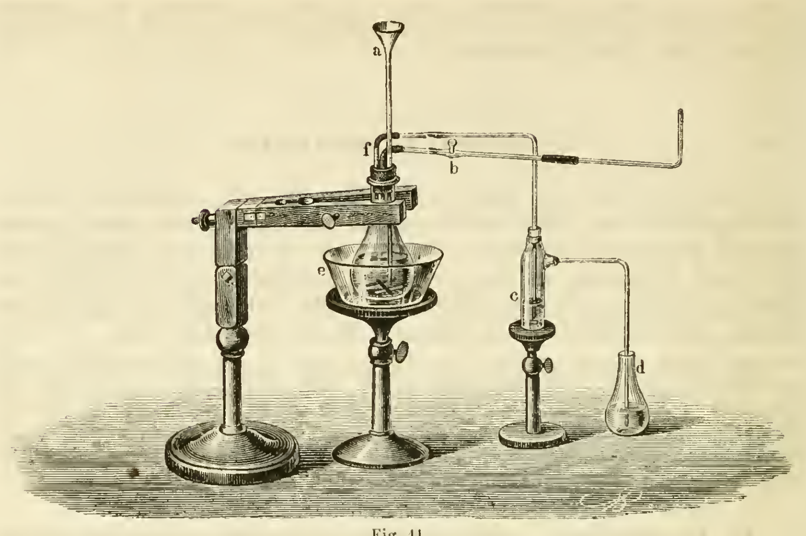


Fig. 41.

geben könnte. Die Reinheit des Zinks nach diesen verschiedenen Richtungen hin kann mit Benutzung des in der nebenstehenden Figur 41 dargestellten Apparats leicht festgestellt werden.

Man giebt nahehin 15 Gramme von dem fraglichen Zink (in Form von kleinen Bruchstücken von einzelnen Stängelchen) in eine weitmündige Flasche von angemessener Capacität, verschliesst die Flasche mit einem dreifach durchbohrten Kautschukstöpsel, welcher in der durch die Figur dargestellten Weise beschickt ist (in beide Gasausführungsröhren ist nahe an der hintern Biegung etwas Baumwolle lose eingeschoben, um etwa aufgespritzte Flüssigkeit zurückzuhalten) und setzt dieselbe in eine weite Schaale, welche kaltes Wasser enthält. Durch die Trichterröhre a, welche bis zum Zink herabreicht, giesst man zunächst soviel Wasser ein, dass das Ende der Röhre eintaucht, und darauf allmälig eine erkaltete Mischung aus 30 Grammen bereits geprüfter und als rein erkannter conc. Schwefelsäure und fünfmal soviel Wasser. Der Hahn ist geschlossen, das Gasausführungsrohr f leitet das auftretende Wasserstoffgas zunächst durch eine sehr verdünnte Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd (1 : 100) und daraus weiter durch eine gleich stark verdünnte Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd. Nachdem alle Säure eingetragen, das entweichende Gas auch eine Zeit lang durch die Metalllösungen geströmt ist, öffnet man behutsam den Hahn des Rohrs b, dessen äusseres Ende nach oben gebogen und in eine offene Spitze ausgezogen ist, und zündet das austretende Gas an, wobei man den Hahn so regulirt, dass die Flamme nur sehr klein sich zeigt. — Ist nun das Zink zur Benutzung im Marsh'schen Apparate geeignet, so bleibt:

a) die Cadmiumlösung ungetrübt (eine gelbe Trübung würde auf Schwefelgehalt des Zinks deuten);

b) ebenso auch die Silberlösung (eine grauschwärzliche Trübung und ein allmälig sich einstellender gleicher Niederschlag würde bei Abwesenheit von Schwefel auf einen Gehalt des fraglichen Zinks an Arsen oder Antimon oder Phosphor deuten); endlich

c) zeigt die Wasserstoffgasflamme keinerlei grünliche (auf Phosphor deutend vgl. S. 75), noch bläuliche (auf Arsen deutend vgl. S. 91), noch bläulich-grüne (auf Antimon deutend vgl. S. 131) Färbung, setzt auch beim Niederdrücken mit einer Porcellanplatte oder dem Deckel eines Porcellantiegels nichts dunkeles darauf ab (Abwesenheit von Arsen und Antimon).

Eine rascher auszuführende Prüfung des Zinks nach den soeben unter *a*, *b* und *c* angegebenen Richtungen hin ist folgende: man giebt Bruchstücke des fraglichen Zinks in eine etwas weitmündige Flasche, welche von der hinein zu bringenden Flüssigkeit nur zu 1/3 angefüllt wird, übergiesst dieselbe mit der zwanzigfachen Menge einer Mischung aus gleichviel offic. verdünnter reiner Schwefelsäure und Wasser, stellt die Flasche in ein Gefäss, worin kaltes Wasser enthalten, und bedeckt dieselbe lose mit einem unterhalb gespaltenen Korke, in dessen Spalte ein Streifen weissen Fliesspapiers oder besser feinen Pergamentpapiers (Hager) eingeklemmt ist, worauf mit einem Glasstabe etwas von der verdünnten Höllensteinlösung gebracht worden, so dass der so vorgerichtete Papierstreifen frei innerhalb des obern leeren Theils der Flasche und hinreichend entfernt von dem flüssigen Inhalt herabhängt — war das benutzte Zink frei von jeder Spur Schwefel, Phosphor, Arsen, Antimon, so behält der silbergetränkte Papierstreifen seine Farblosigkeit unverändert bei, gegenfalls färbt sich derselbe mehr oder weniger dunkel bis schwarz. — H. Hager hat noch weitere Versuche angestellt, dahin zielend, bei eintretender Reaction die veranlassende specielle Ursache durch secundäre Reactionen zu ermitteln, ferner auch umgekehrt, um unter Benutzung reinen Zinks (an dessen Stelle auch reines Magnesium, jedoch bei dreifach stärkerer Verdünnung der reinen verdünnten Schwefelsäure, benutzt werden kann) anderweitige Präparate auf geringe Spuren von Phosphor und phosphoriger Säure, von oxydirtem Arsen und Antimon, ebenso auch auf schwefelige und unterschwefelige Säure, welche mit nascirendem Wasserstoff in Wechselwirkung zur Entstehung von Schwefelwasserstoff Veranlassung geben, zu prüfen (vgl. Pharm. Centralh. 1871, S. 4).

Endlich muss auch, nachdem alle Gasentwickelung aufgehört, alles Zink somit verschwunden ist, nichts ungelöstes in dem Kolben verbleiben (Abwesenheit von Blei, Kupfer u. s. w., doch ist ein geringer Gehalt des Zinks an diesen Metallen, als schwammige Masse zurückbleibend, der Benutzung des Zinks im Marsh'schen Apparate nicht hinderlich, wofern bei negativem Ausfalle der Prüfung auf Arsen u. s. w. eine weitere Untersuchung des Rückstandes nicht beabsichtigt wird. Gegenfalls muss die Marsh'sche Probe unter allen Umständen mit reinem Magnesium, vgl. No. 19, ausgeführt werden).

24) Kupfer in Form von Abschnitzeln von dünnen Kupferblechstreifen (*Cuprum purum in lamellis*) wird ebenfalls bei Prüfungen auf Arsen (vgl. S. 86) benutzt, erfordert daher auch eine vorgängige Prüfung nach dieser Richtung hin. Diese Prüfung wird am zweckmässigsten und sichersten nach der von Odling angegebenen Methode ausgeführt (vgl. Chem. Apothekerb. 1867, S. 143). Noch bequemer und sicherer ist es aber, anstatt Kupferblechs, überkupferten Platinblechs sich zu bedienen (vgl. S. 87).

24. Kupfer.

Ueber Prüfung und Reinigung des bei forensisch-chemischen Untersuchungen zu verwendenden Filtrirpapiers vgl. S. 99.

Register.

Berichtigungen.

S. 3. Z. 16 v. u. anstatt: welchen l. welchem
S. 34. Z. 14 v. u. - $48^1/_2$ l. $18^1/_2$
S. 62. Z. 2 v. u. - letzterer l. letzterem
S. 122. Z. 13 v. u. - erwiese l. erwiesen
S. 153. Z. 4 v. u. - s. o. l. S. 155
S. 156. Z. 18 v. u. - 155 l. 87
S. 251. Z. 7 v. u. - Chloräthyd l. Chloräthyl
S. 252. Z. 23 v. u. - grüde l. grüne

Handbuch

der

angewandten, pharmaceutisch- und technisch-

Chemischen Analyse

als Anleitung zur

Prüfung chemischer Arzneimittel

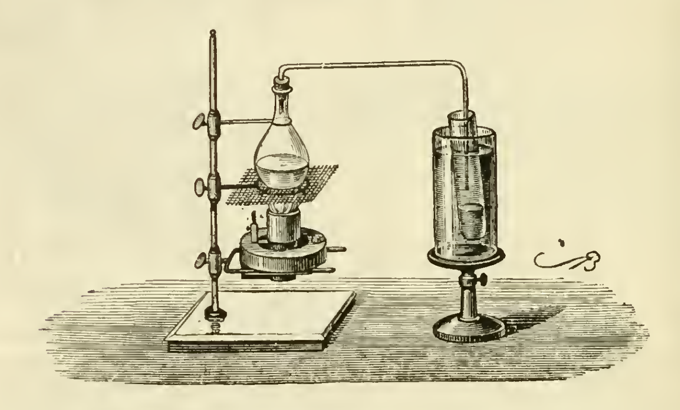
und zur Visitation der Apotheken,

wie als Wegweiser zur Untersuchung und Beurtheilung von

der Pharmacie, den Künsten, den Gewerben und der Landwirthschaft

angehörenden

chemischen Präparaten und Fabrikaten.



Unter Berücksichtigung
der älteren und neuen Pharmakopöen Deutschlands, Oesterreichs, der Schweiz, Englands, Frankreichs und Russlands,

wie der Ergebnisse der neuesten Forschungen im Gebiete der technischen Chemie

von

Adolf Duflos,

Dr. der Medicin und der Philosophie, Königlichem Geheimen Regierungsrathe und Professor.

Mit erläuternden Abbildungen,
nach *R. Brodengeyer's* Zeichnungen in Holzschnitt ausgeführt.

Erster Ergänzungsband des „Chemischen Apothekerbuchs."

Preis 3 Thlr.

Druck von Breitkopf und Härtel in Leipzig.



